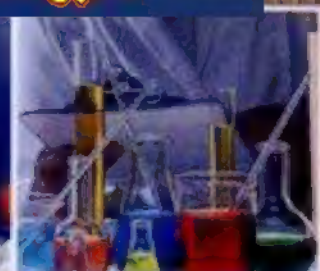


أساسيات الكيمياء الفيزيائية

إعداد

أ.د. عبد العليم سليمان أبو المجد أ.د. فاطمة حافظ كمال محمد

توزيع : شفا سبور الأكاديمية
أكبر مكتبة رقمية



أهم جريبات علي تلجرام

المتن

هنا سجد الأزيكية

فواحد في بحر الكتب

قناة مصر الثقافية والفنية

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

تليجرام مكتبة غواهر في بحر الكتب

إعداد

أ.د. عبد العليم سليمان أبو المجد أ.د. فاطمة حافظ كمال محمد

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





أساسيات الكيمياء الفيزيائية

الكتاب : أساسيات الكيمياء الفيزيائية

المؤلف : أ.د. عبد العليم سليمان أبو المجد - أ.د. فاطمة حافظ كمال محمد

رقم الطبعة : الأولى لدار النشر للجامعات

تاريخ الإصدار : ١٤٢٦ هـ - ٢٠٠٥ م

حقوق الطبع : محفوظة للناسر

الناسر : دار النشر للجامعات

رقم الإيداع : ٢٠٠٤/١٤٥٦٣

الترقيم الدولي : I.S.B.N: 977-316-135-8

الكوو : ٢/١٦١

تذير: لا يجوز نسخ أو استعمال أي جزء من هذا الكتاب بأي شكل من الأشكال أو بأية وسيلة من الوسائل (المعروفة منها حتى الآن أو ما يستجد مستقبلاً) سواء بالتصوير أو بالتسجيل على أشرطة أو أقراص أو حفظ المعلومات واسترجاعها دون إذن كتابي من الناسر .



دار النشر للجامعات - مصر

ص.ب (١٢٠) محمد فريد القاهرة ١١٥١٨

تليفون ٤٥٠٢٨١٢ - تليفاكس ٤٥٠٢٨١٢

E-mail: Darannshr@Link.net

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

يقدم هذا الكتاب للقارئ وهو أساسيات الكيمياء الفيزيائية والذي يشتمل علي العديد من الأبواب ، كما يوضح العديد من الأمثلة والمسائل المحلولة في داخل كل باب بالإضافة علي الاسئلة عن كل باب لكي تزيد علي قدرة القارئ علي الاستيعاب والتحصيل العلمي . وهذا الكتاب يعتبر ركيزة مهمة للتحصيل وذا فائدة عالية لطلبة الكليات العلوم والتربية ، الهندسة وما يماثلها من الكليات والمعاهد العليا في المراحل التعليمية الجامعية الاولى . ويعتبر هذا الكتاب هو الطبعة الثالثة الأمر الذي يدل علي أن هذا الكتاب قد أضيف عليه بعض المواضيع داخل كل باب . الأمر الذي جعله وصل الي هذا الحد من الحجم . وقدر روعي في هذا الكتاب ببساطة التركيب في اللغة والاحتفاظ بالأسلوب السهل بناءا علي واقع الخبرة الطويلة في مجال التدريس .

والله نسأل أن ينفعنا بما علمنا وأن يعلمنا بما جهلنا وأن ينفع كل مرديده

المؤلف

المباني الأولى

النظرية الذرية

مقدمة

قدمت النظرية الذرية الحديثة الأسس التي تم عليها بناء علم الكيمياء الحديث ومن المعلوم أن الذرات الفردية لا توزن ولا تقاس ولا يمكن اختبارها بطرق مباشرة ولذلك استخدمت البراهين الغير مباشرة لتطوير النظرية الذرية . وقد انقسم العلماء منذ القرن التاسع الي ثلاث فرق لثلاث مفاهيم ، المفهوم الأول : بعدم وجود الذرات ، المفهوم الثاني : الاعتقاد بأن النظرية ، ربما تمثل الحقيقة ، والمفهوم الثالث : الوجود الطبيعي للذرات وهؤلاء العلماء هم أوستوالد ، فاراداي وبولتزمان علي الترتيب . وظل السؤال حتى عام 1904 عن هذه الاعتقادات المحيرة حتى انعقاد المؤتمر الدولي لهؤلاء العلماء .

مقدمة تاريخية عن الذرية

الفكرة القائلة بأن كل مادة تتكون من دقائق صغيرة جدا سميت بالذرات ترجع الي العصر اليوناني . وقد أقترح العالمان ليوسيان وديمقراط في القرن الخامس ان المادة لا يمكن تقسيمها الي دقائق صغيرة . وان التقسيم للمادة سميت بالذرات (atoms) . وهذه الكلمة مشتقة من الكلمة اليونانية (atoms) بمعنى لا يمكن انقسامها . وهذه النظريات الأغريقية لم تكن مبنية علي اساس من التجارب العملية . وقد استمر هذا المفهوم حوالي الف عام حتى أعلن العالمان روبرت بويل واسحاق نيوتن (1661 - 1704) على وجود الذرات كما دل ذلك في كتبهم . وظل الحال على ما هو عليه حتى 1803 - 1808 . والذي أقترح فيها العالم دالتون النظرية الذرية والتي نجحت هذه النظرية في تفسير بعض التجارب والاستنتاجات مثل قوانين النسب الثابتة والمتضاعفة . كما أدت هذه النظرية الي وضع وتقسيم العناصر في الجدول الدوري . ولكن هذه الصورة بدأت تتغير حتى ظهور عدة مفاهيم ذات درجة عالية من الأهمية مثل الوزن الذري ، الجزيئي والجرام ذرة والجرام جزئي (مول) وأن عدد الذرات أو الجزيئات التي توجد في جرام ذرة أو جرام من المادة هو مقدار ثابت لجميع المواد وهو ما يعرف بعدد افوجادرو (N) وهو يساوي 6.02×10^{23} .

كما أن عديد من العلماء اعتقدوا أن كل المواد تحتوى علي ذرات ، ولكن دالتون توصل إلي أبعد من ذلك ، كما طور النظرية الذرية التي تشرح قوانين التغير الكيميائي ، وأيضا وضع تصور تفصيليا بواسطة الإشارة إلي الصلة لكتلة الذرة لمعظم العناصر . والأساس الافتراضي لنظرية دالتون هو :

- 1 - العناصر ماهي إلا جسيمات صغيرة منتظمة التركيب والتي سميت بالذرات كما أن جميع الذرات لنفس العنصر متشابهة ، والذرات للعناصر المختلفة بالطبع مختلفة .
- 2 - فصل الذرات والأنيون للذرات يمكن حدوثها في التفاعلات الكيميائية . وفي هذه التفاعلات ، الذرات لا يمكن تخليقها أو إفنائها كما أن الذرة والخاصة بأحد العناصر لا تنتقل إلي ذرة لعنصر آخر .
- 3 - المركبات الكيميائية : ماهو إلا ناتج لعملية تركيبية لذرات لاثنتين أو أكثر من العناصر . ودائما المركب يحتوي نفس النوع للذرات مرتبطة بنفس النسب .

الحقائق التجريبية التي أدت الي أن الذرة لها تركيب دقيق

- 1 - اكتشاف القوانين الكيميائية للتحليل الكهربائي : أدى إلي أن كمية التيار الكهربائي الذي يمر بموصل ما مرتبط بكمية معينة والتي سميت بالالكترونات . كما أن الوزن المكافئ لأي مادة يحمل نفس الكمية من الكهرباء وقد عبر عنها بالفاراداي . ويحمل أيون مادة كمية من الكهرباء قدرها nF (حيث أن n هو تكافؤ الأيون ، F تعبير عن الفاراداي).
- 2 - من دراسة التفريغ الكهربائي خلال الغازات (تجربة جوليوس وبلاكر عام 1859) اتضح أن الذرة تتكون من جسيمات سالبة وأخرى موجبة. وقد استخدمت أشعة $^{\circ}$ (أشعة رونتجن) بعد اكتشافها في دراسة التركيب الذري وبالتالي إعادة ترتيب العناصر في الجدول الدوري (حيث أن أشعة x) عبارة عن موجات كهرومغناطيسية متعادلة كهربيا لها طول موجي مقداره $10^{-8} - 10^{-6}$.
- 3 - الإشعاعات الخارجية من عنصر مشع : مثل الراديوم ليست متجانسة بل هذه الأحزام الموجبة ما هي إلا :

أ - جسيمات ألفا : (α -particles)

عبارة عن ذرات هيلوم تتأين مرتين وسعتها حوالي 200.000 كيلو متر/ثانية . وقدرتها على اختراق الأجسام ضعيف جدا حيث لا يمكن اختراقها صفوحة من الألومنيوم سمكها 0.1 cm .

ب - جسيمات بيتا (β -particles)

وهذه عبارة عن جسيمات تحمل شحنة سالبة وهي تساوي 1 : 1845 من كتلة ذرة الأندروجين ، كما تقترب سرعتها من سرعة الضوء . ولها القدرة على اختراق الأجسام كما أنها ضعيفة المقدرة على تأين الغازات مثل جسيمات ألفا .

ج - جسيمات جاما (γ -Rays)

وهي عبارة عن موجات الكهرومغناطيسية وليست مشحونة ولها سرعة الضوء ولا تتأثر بالمجال المغناطيسي أو الكهربائي ويتوقف طول موجاتها على خصائص مصدرها .

4 - ظاهرة الجسم الأسود الإشعاعية Black Body Radiation phenomena

نلاحظ أن الأجسام الساخنة ينبعث منها إشعاعات ووجد أن معدل انبعاث هذه الإشعاعات يزداد مع زيادة درجة الحرارة . ولما كانت هذه الإشعاعات تعتمد على درجة الحرارة فإنها تسمى بالإشعاع الحراري . ولذا وجد أنها لا تعتمد على طبيعة الجسم نفسه لذلك تعرف بظاهرة انبعاث الإشعاع من الجسم الأسود .

5 - الظاهرة الكهروضوئية

عندما يصطدم شعاع ضوئي ذو طاقة معينة بسطح أحد المعادن فإنه يلاحظ انطلاق إلكترونات على هيئة موجبات من هذا السطح وعندما يكون تردد الإشعاع (ν) أكبر من قيمة معينة (ν_0) . فقد تم تفسير هذه الظاهرة وسميت بالفوتون Photons كما أسماه أينشتاين حيث أن الضوء يتم امتصاصه في صورة حزم ضوئية غير متصلة بطاقة (ν_n) .

6 - الخاصية المادية للإشعاعات الكهرومغناطيسية

عندما يصطدم فوتون بسطح ما فإنه يحيد عن مساره وتصبح طاقته $\bar{\nu}_n$ بدلا من ν_n بمعنى يتغير تردد هذا الإشعاع . وأول من سجل هذه الظاهرة هو كومبتون 1922 أي أن الإشعاعات الكهرومغناطيسية لها خاصية مادية .

7 - تجربة رزرفورد 1911 (Rutherford Experiment 1911)

قامت تجربة رزرفورد على أساس تسليط حزمة من جسيمات ألفا على طبقة رقيقة جدا ذو سمك 0.4 سم من الذهب أو البلاتين أو الفضة أو النحاس .

وقد لوحظ أن معظم هذه الجسيمات تخترق هذه الطبقة والبعض الآخر قد انحرف عن مساره المستقيم والبعض الآخر لا ينفذ على الإطلاق ونعود مرة أخرى على نفس مسارها. كما لوحظ من تفسير رذر فورد أن معظم حجم الذرة يتركز في مركزها (وهي النواة) وأن الإلكترونات تشغل معظم حجم الذرة وتدور حول النواة في حركة سريعة ومستمرة حولها .

وحيث أن الذرة متعادلة كهربيا . فإن أي ذرة لابد أن تحتوى على تساوي في الشحنة من الإلكترونات والبروتونات . وقد اقترح وجود جسيمات متعادلة لكي يفسر الكتلة الكلية للذرة 1920 . وقد سميت فيما بعد بالنيوترونات 1932 للعام جيمس شادويك James Chadwick .

خواص أشعة المهبط وتعيين النسبة $(\frac{e}{m})$ للإلكترون 1897

استطاع طومسون أن يمين القيمة العددية لنسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته $\frac{e}{m}$ بواسطة استخدام انحراف مسار شعاع أشعة المهبط في أنبوبة محاطة بمجالين أحدهما مغناطيسي والآخر كهربى متعامدين على بعضهما شكل رقم (1) .

إذا تحرك تيار من دقائق سالبة الشحنة (أشعة المهبط) (c) وكانت شحنة الإلكترون (الجسيم (e) وكتلته (m) وله سرعة (□) في اتجاه خط مستقيم متعامد عليها مجال مغناطيسي شدته (H) وهذه القوة المؤثرة مقدارها Hev . فإن الجسيمات تصبح في مسار دائري نصف قطره (r) حيث هذه القوة المغناطيسية تساوي القوة الطاردة المركزية على الإلكترون بنائاً على التجاذب الحادث للمجال الكهربى الموجب (A) - الأنود

$$Hev = \frac{mv^2}{r}$$

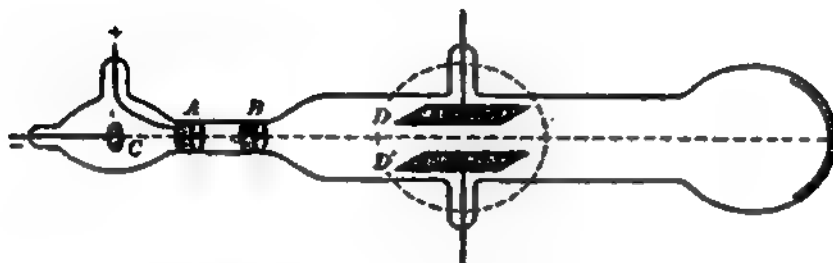
$$\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr} \quad \text{أي أن}$$

ويمكن قياس إنحناء (r) مسار أشعة المهبط عندما تحيد في مجال شدته (H) ، ولكن

أيضا يلزم معرفة السرعة (v) حتي يمكن تعيين $(\frac{e}{m})$

(1) النظرية الذرية

لذلك. يستخدم مجال كهربائي شدته (X) متعامد على المجال المغناطيسي ويؤثر على الشحنة بقوة (Xe) ويضبط بحيث تعيد الالكترون الى مساره الأصلي وهو الخط المستقيم ، وعندما تساوي المجالين يكون :



The apparatus of J. J. Thomson for measuring the ratio e/m for

$$Xe = Hev$$

$$\therefore v = X / H$$

$$\frac{e}{m} = X / H^2 r \text{ ومن قيم كل من } (X, H) \text{ وبالتعويض نجد أن}$$

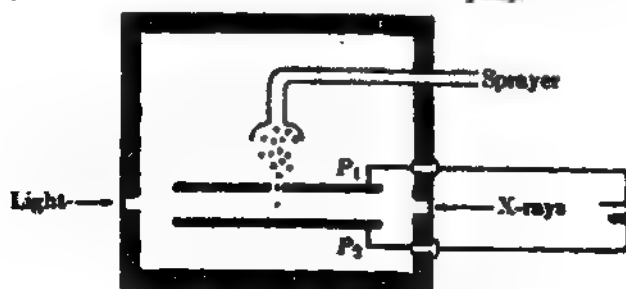
وهي قيمة ثابتة مهما كان نوع الغاز وتساوي 1.759×10^8 كولوم علما بأن سرعتها ليست عالية .

تقدير شحنة الالكترون المعلقة : - (قطرة الزيت)

في عام 1909 تمكن العالم ميليكان من تقدير كتلة شحنة الالكترون المعلقة . بواسطة الجهاز المبين بالشكل (2) .

Manometer.

gauge



Millikan's oil drop experiment.

شكل (2) تجربة ميليكان لتعيين شحنة الالكترون

يتكون الجهاز من حجرة بداخلها لوحين متوازيين (P_1) , (P_2) من المعدن مثبتين ويمكن شحنهما بواسطة اتصالهما ببطارية ذات جهد كهربى عال وأيضاً مزودة بداخلها جهاز رش (دش) . يخرج منه قطرات من الزيت صغيرة جداً . ومنه نحصل على قطرة صغيرة من الزيت لتمر خلال الفتحة للوح العلوي لتدخل في الفراغ بين اللوحين ، ونلاحظ حركة القطرة فى حالة سقوطها من جهاز الرش من خلال منظار عن طريق شبك يدخل منه ضوء عند فتحة E حتى يمكن حساب الزمن اللازم لسقوط القطرة المضادة تحت تأثير عجلة الجاذبية الأرضية ولزوجة الهواء الموجود داخل الحجرة .

وعند امرار حزمة من الأشعة السينية داخل الحجرة فإنها تصطدم بالذرات المكون منها الهواء وتؤينه الي أيونات موجبة وأخرى سالبة . وبناءً عليه تكتسب قطرة الزيت إما شحنة موجبة أو سالبة على حسب اصطدامها بالأيون الموجب أو السالب . وعند توصيل التيار الكهربى ذى الجهد العالى للوحين فإن قطرة الزيت ستأخذ مساراً الى أعلى أو أسفل حسب شحنتها تبع نوع المجال الكهربى بين اللوحين (P_1) , (P_2) . وبالتالي يمكن حساب الزمن اللازم لتحرك القطرة الى أعلى عكس اتجاه عجلة الجاذبية الأرضية . وعلى ضوء ما تقدم نجد أن سرعة سقوط القطرات تحت تأثير الجاذبية الأرضية في غياب المجال الكهربى $V_1 = Kmg$ حيث (m) كتلة القطرة ، (g) عجلة الجاذبية الأرضية ، (K) مقدار ثابت يتوقف على لزوجة الهواء وحجم قطرة الزيت . ويمكن قياس سرعة قطرة الزيت المشحونة عكس شحنة اللوح الأعلى V_2 من المعادلة الآتية :

$$V_2 = K (Xe - mg)$$

حيث (X) شدة المجال الكهربى ، الشحنة الموجودة على القطرة (e) وبقسمة (V_1) على (V_2) ينتج الأتي :

$$V_1 / V_2 = \frac{mg}{(Xe - mg)}$$

وبالتالى يمكن حساب قيمة (e) وقد وجد أنها تساوي 1.602×10^{-19} كولوم ومن

حساب قيمة $(\frac{e}{m})$ التى تساوي 1.759×10^{-8} كولوم/ جم ، يمكن حساب قيمة (m) 9.11×10^{-22} جم .

بعض التعريفات اللازم معرفتها :

الكولوم هو مقدار الشحنة التي تمر في الثانية الواحدة عبر نقطة في موصل يحمل تيارا ثابتا قيمته واحد أمبير .

وقد وجد أن كتلة البروتون للأيدروجين 1.67×10^{-24} جم ، كتلة الإلكترون 9.107×10^{-28} جم وسرعة الإلكترون عند السكون أو عند تحركه بسرعة أقل بكثير من سرعة الضوء .

الكترن فولت : عبارة عن الطاقة التي يكتسبها الإلكترون عند تغيير فرق الجهد بمقدار واحد فولت .

∴ مكونات الذرة الأساسية

1 - الإلكترون = 9.1096×10^{-28} جم وشحنته -1 .

2 - البروتون = 1.6726×10^{-24} جم وشحنته +1 .

3 - النيوترون = 1.6749×10^{-24} جم وشحنته صفر .

العدد الذري **Atomic number** : ويرمز له بالرمز (Z) . ويمثل عدد الشحنات الموجبة على النواة . ويمثل عدد البروتونات في نواة الذرة وكذلك عدد الإلكترونات في الذرة المتعادلة كهربيا .

الوزن الذري **Mass Number** : ويرمز له بالرمز (A) ويمثل العدد الكلي للبروتونات والنيوترونات في نواة الذرة .

∴ عدد النيوترونات $A - Z = N$ - الوزن الذري - العدد الذري ∴

وكما ان الذرة توصف بالرمز الكيميائي أما من حرف أو حرفين معلوم دوليا مينا عليه كل من الوزن الذري والعدد الذري لهذا العنصر كما في الرمز N_Z^A فمثلا الكلور



النظائر والمماكانات

نتيجة لدراسة النشاط الإشعاعي ، فقد وجد أن بعض العناصر تتشابه في جميع الخواص ما عدا الكتلة أو الخاصية الاشعاعية مع الاختلاف في قيم الوزن الذري الا أنها تأخذ نفس العدد الذري . ولها نفس المكان في الجدول الدوري .

فقد وجد أن عنصر الرصاص وزنه الذري 207.2 ما هو الا خليط من الرصاص الناتج من خام مشع غني بالراديوم (206 الوزن الذري للرصاص) وناتج آخر من التحليل الأشعاعي للثوريوم (وزن الرصاص الذري 208) . وهناك عدة طرق للكشف عن النظائر وكذلك فصلها .

ويمكن حساب الوزن للكلور كالتالي بحسب نسبة وجودة في الطبيعة .

$$\text{الوزن الذري للكلور} = 34.97 \times 0.7553 + 36.95 \times 0.24 = 35.45 \text{ وحدة}$$

وزنية ذرية Unit atomic weight

كما هو ملاحظ أيضا لعنصر المغنسيوم نجد أن النظير Mg_{12}^{24} موجود بنسب 78.70% والنظير Mg_{12}^{25} الموجود بنسبة 13.10% والنظير Mg_{12}^{26} والموجود بنسبة 11.17% حيث الكتل علي الترتيب هي 24.99 ، 24.99 ، 25.98 .

عدد أفوجادرو Avogadro's Number

ينص علي أن عدد الذرات أو الجزيئات التي توجد في جرام ذرة أو جرام جزئ أو مول من المادة مقدار ثابت لجميع المواد وهو ما يعرف بعدد أفوجادرو (N) وهو يساوي 6.022×10^{23} لكل مول . بمعنى أن 6 جرام من كربون مثلا فإن عدد أفوجادرو هو $6.022 \times 10^{23} \times 60.22 \times \frac{6}{12} = 10^{23} \times 3.011$ (حيث أن الوزن الذري للكربون = 12).

الطيف الذري

من المعلوم عندما يمر شعاع ضوئي خلال منشور زجاجي فإن مساره ينحرف أو ينكسر معتمدا علي هدد زوايا المنشور أو زاوية الميل للمنشور أو على طول الموجه وان طول الموجه القصير ينحرف أكثر من الطول الموجي الطويل .

ومن المعلوم أيضا أن شعاع الضوء الأبيض يتكون من مجموعة من الموجات ذات أطوال مختلفة . فعند إمرار هذا الضوء خلال المنشور ويستقبل الخارج منه على لوح حساس فإننا نلاحظ بوجود حزم ضوئية متصلة Continuous Spectrum كما في قوس قزح وهو ما يسمى بحيز طيفي Band spectra . وعند تسخين غاز أو بخار مادة كيميائي باستخدام مصباح بفرن أو قوس كهربائي فإننا نلاحظ خروج شعاع ضوئي من

(1) النظرية الذرية

السادة وإذا مر هذا الشعاع الضوئي خلال المنشور الزجاجي ثم تم تجميعه بواسطة عدسة واستقبل على لوح فوتوغرافي واستقبل على لوح فوتوغرافي فإننا نحصل على طيف خطي Line spectra .

وقد لوحظ أن أطراف ذرات العناصر الخفيفة مثل الهيدروجين ، الصوديوم ، والمغنسيوم ، يوجد بها تدرج واضح وتعرف بها أما في العناصر الثقيلة مثل الزئبق . أما الحديد لا يوجد هذا التدرج .

وحتى يمكن تفسير أطراف العناصر أقترح نيلز بوهر أن الإلكترونات توجد في مستويات طاقة محدودة دون أن تشع أو تمتص إشعاعات . وعندما ينتقل الإلكترون من مستوى طاقة إلى أخرى فإن الإلكترون يمتص أو يشع إشعاعات ، ومن طريق معرفة الخطوط وعلاقتها يمكن معرفة تركيب الذرة وترتيب الإلكترونات الخارجية .

الاشعاعات الالكترومغناطيسية أو الكهرومغناطيسية Electromagnetic Radiation

تشتمل هذه الأشعاعات على عدة مناطق طيفية من بين ما تشتمل هذه المناطق الطيفية هي :

منطقة الموجات الإذاعية Radio Waves ، تحت الحمراء Infra-red ، المرئية visible rays ، أشعة رونتجن (أشعة X) X-rays ، الموجات فوق البنفسجية Ultraviolet rays ، وهذه الإشعاعات تتحرك في الفراغ على هيئة موجات لكل منها طول موجي معين . ويقاس الطول الموجي λ بأنه المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين على الموجة . وتتميز بالوحدات الآتية :

واحد نانومتر = 10^{-9} أنجستروم = 10^{-9} متر = 10^{-7} سم .

فمثلا : منطقة الموجات الإذاعية تتراوح بين 10^4 ، 10^{-4} ، أشعة X من 10^{-10} - 10^{-6} ، $\gamma = 10^{-9}$ - 10^{-11} . وهكذا . كلما كان سعة الموجة طويلا فإن التردد ينخفض ، كما في المنطقة الإذاعية والعكس بالنسبة للطول الموجي التصير .

وقد أوضح بلانك العلاقة بين الطاقة والتردد بهذه العلاقة حيث أن الطاقة تتناسب طرديا مع التردد $E = h \nu$ حيث (E) الطاقة ، ν = التردد وتوجد علاقة بين التردد وطول الموجة وهو ما يسمى بعلاقة العدد الموجي

(1) النظرية الذرية

$v = C/\lambda$ wave number أي الاهتزازات في الثانية حيث λ طول الموجة
 C , wave length = سرعة الضوء light speed .

في كرة السرعة ، إذا كان الزمن القدر للكرة هو (44.1 m/s) ، وإذا كانت كتلة الكرة (146 g) أحسب الطول الموجي المصاحب للكرة .

الحل

من القانون

$$\lambda = \frac{h}{mv} , \quad h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ k.g.m}^2 \text{ s}^{-1}}{0.146 \text{ kg} \times 44.1 \text{ m s}^{-1}} = 1.03 \times 10^{-34} \text{ m.}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$$

ملاحظة

إذا علم أن سرعة الإلكترون في ذرة الأيدروجين $2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$. احسب طول الموجة المصاحب للإلكترون . إذا

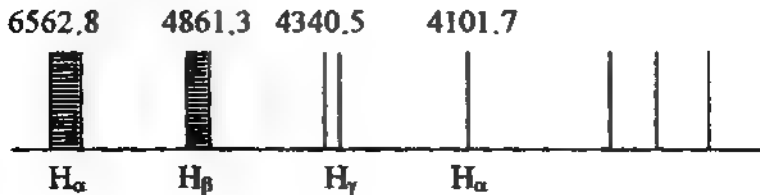
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ k.g.m}^2 / \text{s}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2.19 \times 10^6 \text{ m/s}} = 3.32 \times 10^{-10} \text{ m.}$$

$$= 0.332 \text{ nm.}$$

طيف ذرة الأيدروجين

أبسط أنواع الطيف هو الطيف الخطي لذرة الأيدروجين وهي أبسط الذرات ويتكون هذا الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من مجاميع من خطوط الطيف وتقل المسافة بين هذه الخطوط وكثافتها في اتجاه طول الموجة القصير كما في الشكل الآتي :



شكل (3) طيف خطي لإشعاع ذرة الأيدروجين

(1) النظرية الذرية

وقد يتكون أطياف باقي العناصر من نفس المجاميع إلا أنها صعبة التمييز من بعضها نظرا لتداخلها . وفى عام 1885 أوضح العالم بالمر أن العلاقة الرياضية السابقة التي تربط بين طول الموجه (λ) والتردد للخطوط الطيفية الأربع في طيف ذرة الأيدروجين الخطي هي :

$$v_H = \frac{C}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

حيث أن (n) تأخذ الأرقام 3 ، 4 ، 5 ، 6 على التوالي للخطوط الأربع
حيث C سرعة الضوء، R ثابت ريديبرج Rydberg constant وهي $109,678 \text{ سم}^{-1}$.
مثال : احسب كل من : أ - تردد الضوء الأحمر ذو الطول الموجي 700 nm .
ب - تردد الضوء البنفسجي ذو الطول الموجي 400 nm

الحل —

باستخدام العلاقة $v = \frac{C}{\lambda}$ يمكن تعيين تردد كل منهما .

$$A) \quad v = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{700 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.29 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

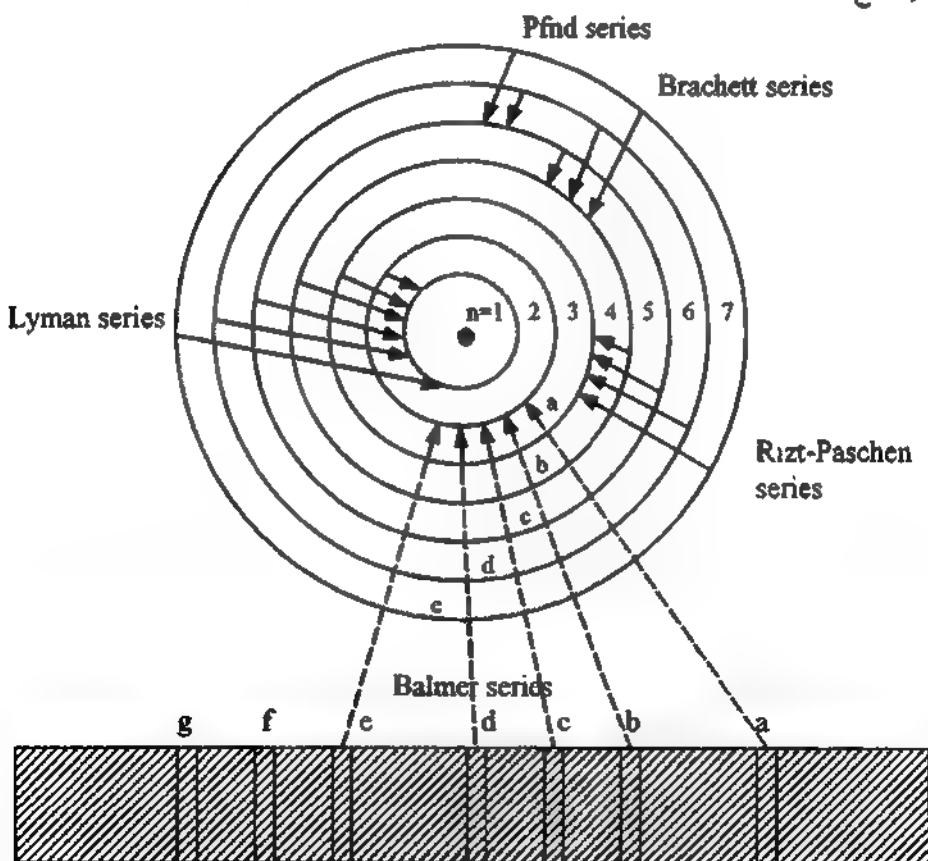
$$B) \quad v = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{400 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

ومن الملاحظ أن الضوء ذو الطول الموجي الطويل له تردد أقل (الضوء الأحمر) . وهذا يعزى إلى استخدامه ليلا لإرشاد السفن أو الطائرات .

ولقد لوحظ أنه بزيادة قيمة (n) أصبحت الخطوط متقاربة وكذلك تقتارب الترددات بها يسمى بحد التداخل ويمكن حسابه بوضع قيمة n بما لا نهاية . وفي أوائل القرن العشرين اكتشفت مجاميع أخرى في طيف ذرة الأيدروجين منها مجموعة ليمان ، باشن . ويوضح الجدول الآتى مجموعات الأطياف لذرة الأيدروجين في المناطق الضوئية المختلفة.

(1) النظرية الذرية				
اسم المجموعة	n_1	n_2	طول الموجة للخط الأول في المجموعة A	منطقة الطيف
منطقة ليمان	1	2 ، 3 ، 4	1.216	فوق البنفسجية
منطقة بالمر	2	3 ، 4 ، 5	6.563	المرئية
منطقة باشن	3	4 ، 5 ، 6	18.751	تحت الحمراء
منطقة براكت	4	5 ، 6 ، 7	45.500	تحت الحمراء
منطقة بفوند	5	6 ، 7 ، 8	75.980	تحت الحمراء

ويمثل الشكل (4) أسس تكوين طيف ذرة الأيدروجين حيث تشير الأسهم رجوع الإلكترونات من مستوى كم الطاقة العلوي الي مستوى الطاقة الأدنى وبالتالي أطيف الإشعاع المختلفة .



شكل (4) رسم توضيحي بين مستويات الطاقة ليوهر في ذرة الأيدروجين والخطوط الأساسية للطيف

(1) النظرية الذرية

مثال : احسب قيمة التردد والطول الموجي للخط الطيفي لذرة الأيدروجين المطابق للحالة الانتقالية للذرة من المدار (3) إلى المدار (2) أي من مستوى أعلى إلى مستوى أدنى.

الحل —

من الملاحظ أن عملية الانتقال من مدار أدنى إلى أعلى يلزم طاقة والعكس تفقد الطاقة الممتصة وتخرج علي هيئة إشعاعات .

وإذا علم أن طاقة الإلكترون لكل مدار هي 2.179×10^{-18} ج. وكذلك بين الطاقات $\Delta E = h\nu$. وأن $h = 6.62 \times 10^{-34}$ ج.س

$$h\nu = 10^{-18} \text{ ج} \times 2.179 \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{2.179 \times 10^{-18} \text{ ج}}{6.62 \times 10^{-34} \text{ ج.س}} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \\ &= 0.4568 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

وعليه يمكن إيجاد طول الموجة بهذه الموجة

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{0.4568 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 0.6563 \times 10^{-6} \text{ m}$$

وقد أعلن رينز أن العدد الموجي لأي خط طيف يمكن تمثيله لمجموع حدين أحدهما ثابت والآخر متغير خلال كل مجموعة طيفية بهذه العلاقة :

$$R \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{y^2} \right)$$

حيث ان كل من x, y عبارة عن قيم عددية . فيوجد عدد بسيط من العناصر أو الأيونات مثل الأيدروجين ، فالهيليوم أحادي الأيون ثنائي التأين التي يمكن تمثيل طيفها بالمر أو ما يشابهها . والتعبير عن العدد الموجي لكل خط بأنه الفرق بين حدين .

وعلى وجه العموم فقد وجد أن ترددات الخطوط في الذرات المشابهة للأيدروجين يمكن الحصول عليها من المعادلة .

وحيث (Z) تمثل الشحنة الفعالة علي الأيون المطلوب تفسير طيفه من الأيونات الشبيهة بالأيدروجين مثل He^+ , Li^+ , Be^{++} .

فإننا نلاحظ أن الباقي عبارة عن نواه يحيط بها الكترون واحد .

أما إذا انتقلنا إلى طيف العناصر الكبيرة وذراتها المتأينة والتي توجد في الثلاثة مجاميع الأولى في الجدول الدوري ما عدا الشبيه بالأيدروجين ، خصوصا العناصر القلوية الأرضية ، فإنه يمكن تقسيم خطوطها الطيفية إلى عدد من المجاميع المختلفة ، ويمبر عن العدد الموجي لكل خط طيفي بمعادلة تشبه معادلة بالمر . وأهم التسلسلات التي أمكن تمييزها في هذه المجاميع القلوية (Principle-P) ، (Diffuse-D) ، (Fundamental-F) ، وبالتالي فإن ترددات الخطوط أو العدد الموجي يمكن التعبير عنه من جميع حد ثابت (L) وآخر متغير طبقا لبدأ رينز .

$$\nu = L - \frac{RZ^2}{(n-\delta)^2}$$

حيث R - ثابت ريدبرج 109.737 سم⁻¹ ، Z - الشحنة الفعالة ، δ مقدار ثابت تقريبا لأي متسلسلة .

مثال احسب طاقة كل من

أ - الضوء الأحمر اذا علم أن له تردد قيمته $4.29 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

ب - الضوء البنفسجي اذا كان له تردد قيمته $7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

الحلـ

لمعرفة الحل يجب التعرف علي العلاقة التي تربط العلاقة بين كل من الطاقة والتردد . ومن المعلوم أن الطاقة تتناسب طرديا مع تردد الضوء تناسباً طردياً أي أن $E \propto \lambda$ ، أو $E = h \times \lambda$ حيث (h) ثابت وهو ثابت بلانك وقيمته $6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$. اذا

$$\text{A) } E = h \lambda \quad 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 4.29 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 2.84 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{B) } E = h \lambda \quad 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4.97 \times 10^{-19} \text{ J}$$

وبلاحظ أن الاشعاع ذو التردد القليل له طاقة عظمى والعكس له طاقة أدنى .
والأحمر ، البنفسجي على التوالي .

Boher theory

نظرية بوهر

أفترض عالم الطبيعة الدانمركي نيلز بوهر 1913 أن مستويات الطاقة في الذرة ترمز إلى أغلفة مغلقة تدور فيها الإلكترونات الموجودة بالذرة والإلكترون الدائر في الغلاف يكون في حالة سكون (stationary state) مادامت الذرة في حالة سكون . بمعنى أن الذرة مادامت لا تمتص طاقة أو تشع طاقة فالإلكترون في حالة ثبات في مداره . وبالتالي فإن التغير في الطاقة سواء امتصت طاقة أو حدث إشعاع فإن الإلكترونات تقفز من غلاف ذو طاقة سواء امتصت طاقة أو حدث إشعاع فإن الإلكترونات تقفز من غلاف ذو طاقة أقل إلى مدار ذو طاقة أعلى والمكس .

وأضاف بوهر علي أن الإلكترونات تنتقل من مستوى الطاقة الأقل E_1 إلى مستوى الطاقة آخر أعلى E_2 . وبعد فترة زمنية تعود الإلكترونات إلى مدارها الأصلي وتخرج هذه الطاقة المنصبة على هيئة ضوء أو إشعاع مسببة خطوط الطيف المختلفة المذكور آنفا بحسب رقم المدار .

وقد أضاف بوهر افتراضا آخر ويعرف (شرط الكم) وهو العزم الدائري (Angular Momentum) . وهو أن الإلكترون يدور في غلاف ثابت يساوي عدد صحيح

$$(n) \text{ مضروباً في } h/2\pi \text{ حيث أن } h \text{ ثابت بلانك } = \frac{22}{7} \pi ,$$

والعزم الدائر لأي جسم يتحرك في مسار دائري يساوي (الكتلة \times السرعة \times نصف القطر) ويعرف (n) بعدد الكم Quantum number . وبهذا الافتراض أمكن حساب أماكن الخطوط الأساسية في طيف نرة الأيدروجين أي أن :

$$m v r = \frac{n h}{2\pi}$$

ومن هذا المنطلق نجد أنه توجد علاقة تناسبية بين كل من (r, n) فكلما زادت قيمة (n) زادت قيمة r . حيث (m) كتلة الإلكترون ، (v) سرعته .

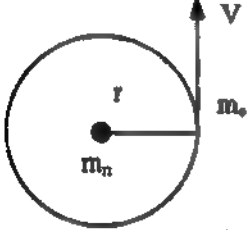
(1) النظرية الذرية

حساب نصف قطر الأغلفة وطاقة كل منها

عندما يدور إلكترون في مسار دائري ذات نصف قطر (r) ينتج قوة طرد مركزية لهذا

الإلكترون قيمتها $\frac{mv^2}{r}$ وهي تعادل قوة الجذب الإلكتروستاتيكية بين كل من النواة

والإلكترون $\frac{Ze^2}{r^2}$ حيث أن e شحنة كل من النواة والإلكترون وحيث أن (Z) هي



$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \text{ومن هنا يتضح أن}$$

$$v = \sqrt{\frac{Ze^2}{mr}} \quad \therefore \text{قيمة (V) تساوي}$$

$$\text{وبالتعويض عن قيمة (v) من المعادلة} \quad mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{وبالتربيع}$$

$$v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

وبتساوي طرفي المعادلة

$$\frac{Ze^2}{mr} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

وبالتالي نحصل على قيمة (r) نصف القطر

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Ze^2}$$

وبالتعويض عن قيمة كل من (e.m) حيث $e = 4.8 \times 10^{10} \text{ esu} = 1.6 \times 10^{-19}$

وحدة الكتروستاتيكية ، $Z = 1, n = 1, m = 9.1 \times 10^{-28}$ فإن قيمة (r) .

$$r = \frac{(6.63 \times 10^{-28})^2}{4(3.14)^2 \times 9.1 \times 10^{-28} \times (10^{-10})^2} = 0.53 \text{ Å}^{\circ}$$

مثال : احسب نصف قطر لأول غلاف في ذرة بوهري إذا علم :

$$h = 0.663 \times 10^{-23} \text{ JS}$$

$$\pi = 3.1416$$

(1) النظرية الذرية

$$m = 0.211 \times 10^{-23} \text{ Kg}$$

$$e = 0.160 \times 10^{-18} \text{ Coulomb}$$

$$n = 1$$

$$r = ?$$

للتعبير عن قيمة (r) نجد أن

$$r = 0.475 \text{ Kg m s}^{-2} \text{ C}^{-2}$$

وباستخدام هذه العلاقة

$$r = 0.475 \times 0.211 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$= 0.5206 \text{ Å} \quad \text{حيث} \quad (10^{-10} \text{ m} = \text{Å})$$

من هذه المعادلة نجد أن النسبة بين أنصاف أقطار الأغلفة المتتالية تساوي النسبة بين مربعات أرقامها .

$$\therefore r^1 \quad r^2 \quad r^3 = (1)^2 \quad (3)^2$$

طاقة الإلكترون الكلية

الطاقة الكلية عبارة عن مجموعة كلا من الطاقة الحركية $\frac{1}{2}mv^2$ والطاقة الوضعية

$\frac{Ze^2}{r}$ الناتجة عن قوى الجذب بين الإلكترون والبروتون وذلك بالنسبة لطاقة افتراضية تساوي الصفر عندما يكون الإلكترون عديم الحركة وعلى مسافة لا نهائية عن النواة . حتى تنعدم قوى التجاذب . وتحدد الطاقة الكلية من المعادلة .

$$E_{\text{total}} = E_k + E_p = \frac{1}{2}mv^2 (+) - \frac{Ze^2}{r}$$

$$\frac{Ze^2}{r}mv^2 = \text{أن}$$

$$E_{\text{total}} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r}$$

وبالتعويض عن قيمة (r) من المعادلة $\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Ze^2}$ في المعادلة السابقة ينتج من ذلك

$$\therefore E_{\text{total}} = - \left(\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{hr} \right) \cdot \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

وتمنى الإشارة أن طاقة ذرة الأيدروجين أقل من حاصل جمع طاقتي إلكترون وبروتون مفصولين عن بعضهما بمسافة ما لانتهائية ، أي أن ذرة الأيدروجين لا تتجزأ تلقائياً .

المعادلة الآتية :

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = \left(\frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n_2^2 h^2} \right) - \left(\frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n_1^2 h^2} \right)$$

$$\therefore h\nu = \left(\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ولكن $E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$ وحيث أن العدد الموجي

ومنه ينتج أن

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 C} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

وهذه المعادلة الأخيرة تشبه تماما معادلة بالر . وبالفعل عند حساب قيمة الثابت

والتي تم الحصول عليها وجد أنها نفس القيمة للثابت ريدبرج (R) . $\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 C}$

مميزات نظرية بوهر

- 1 - فسرت النظرية الطيفية لذرة الأيدروجين .
- 2 - يمكن تفسير أو تطبيق هذه الافتراضات علي ذرات عناصر أخرى . أي أنه من المتوقع أن الأغلفة (الأفلاك الإلكترونية) المرادفة تكون معقدة التركيب وهي K, L, M, N .. والتي بينت من قبل من خطوط الطيف لذرة الأيدروجين .

3 - أفاد بأنه يلزم لانتقال إلكترون من غلاف ذات طاقة أقل من غلاف آخر أعلى فإنه يكتسب كمية من الطاقة أو يكتسب ذبذبات الكهرومغناطيسية ذات تردد عال مكافئة لهذا المدار الجديد . وبالعكس إذا انتقل الإلكترون من أفلاك ذات طاقة أعلى الي أفلاك ذات طاقة أدنى فإنه يصحب ذلك انبعاث إشعاع .

هيوب نظرية بوهر

- 1 - الحسابات الكمية لنظرية بوهر لم تعطي النتائج المرجوة في الذرات المعقدة وحتى في ذرة الهيليوم كما هو الحال في ذرة الأيدروجين .
- 2 - استخدام قوانين الميكانيكا المادية في تفسير دوران الإلكترون . حيث لم تظهر أن الجسيمات في الذرة لها خواص جسيمية وكذلك خواص موجية ومن هذا المنطلق باستخدام قوانين ميكانيكا الكم أهملت قوانين بوهر وهي قوانين الميكانيكا المادية . حيث أمكن تقدير هزم الإلكترون ، وكذلك تفسير وجود مستويات الطاقة الثابتة ، كما درست أيضا الظواهر التي تحدث في الذرة .
- 3 - من الدراسات السابقة لفروض بوهر أن ذرة الأيدروجين ما هي الا أفلاك مسطحة في الوقت الذي ثبت فيما بعد أن الذرة لها أبعاد ثلاث في الفراغ .
- 4 - ظهر فيما بعد باستخدام ميكانيكا الكم أنه لا بد من وجود أربعة أنواع من الكم المختلفة .

The de Broglie wavelength

دي بروجلي والطول الموجي

لقد اقترح بروجلي لو أن الموجات الكهرومغناطيسية مثل (فوتونات الضوء ، أشعة اكس وغيرها) تبين صفات الجسيمات ، فإنه من الممكن أن نصف هذه الجسيمات بصفة الموجة . بناءا علي ان الضوء يأخذ طبيعة مزدوجة . بمعنى أنه في بعض الأحيان يسلك صفة الجسيمات (والفوتونات) والبعض الآخر يشبه الموجه . وفي حالة الجسيمات يمكن تطبيع هاتين المعادلتين وهما :

$$E = h \nu \text{ (Planck's equation)} \quad -1$$

$$E = m C^2 \text{ (Einstein equaiton)} \quad -2$$

وبتساوي (1, 2) نحصل علي

$$m C^2 = h \nu, m C = h \frac{\nu}{C} \quad -3$$

$$\text{or } P = h \frac{\nu}{C} \quad -4$$

حيث (P) or (m C) عزم الفوتون . أو كمية التحرك . وكما أن ν - التردد ،
C - السرعة وبقسمة السرعة علي التردد تعطي دالة جديدة (λ) والتي نعرف بطول
الموجة إذا :

$$\lambda = \frac{\nu}{C} \quad -5$$

وبالتعويض في المعادلة (4)

$$P = h / \lambda \quad -6$$

$$\text{or } \lambda = \frac{h}{mC} \quad (\text{de Broglie equation})$$

وتعتبر معادلة دي بروجلي بسيطة ومرتبطة جيدا لجسيمات المادة مثل الالكترون ،
ولنعتبر الكترون له كتلة (m_e) ، يتحرك بسرعة قدرها (λ) . وبذلك تكون كمية تحركه
($m_e \nu$) أو العزم . وعليه يكون ذي بروجلي تعرض للطول الموجي (طول الموجة) والتي
عرفت بطول الموجة لبروجلي وكمية التحرك أو العزم للالكترون بهذه العلاقة الاتية :

$$\lambda = \frac{h}{m_e \nu} = \frac{h}{\text{momentum}} \quad -7$$

وهذه المعادلة (7) تشبه المعادلة رقم (6) والتي ترتبط بالالكترون . إذا

أيضا تمتلك جسيمات المادة مثل الالكترون الصفة الجسيمية والصفة الموجية والمعادلة

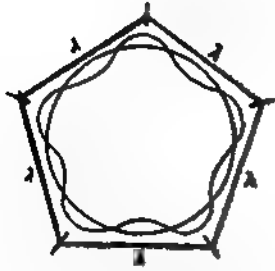
رقم (7) الأخيرة يمكن استعمالها لتفسير فروض بوهر الحديثة .

$$[m_e \nu r = \frac{h}{2\pi}] \quad \text{"العزم الزاوي = مقدار ثابت"} \quad -8$$

وعندما يتحرك الكترون في مدار ، فإنه يلاحظ وجود عدد صحيح للطول الموجي يدل

علي الوجه . شكل (1). إذا يمكن أن نأخذ

$$n \lambda = 2 \pi r \quad -9$$



شكل (1)

$$\text{وانظر المعادلة (7) } \lambda = \frac{h}{m_e v}$$

وباستبدال قيمة (λ) طول الموجة لبروجلي
للمعادلة (9) نحصل على

$$n \left(\frac{h}{m_e v} \right) = 2 \pi r$$

or

$$n \left(\frac{h}{2\pi} \right) = m_e v r = \text{angular momentum} - 10$$

النتيجة النهائية تعطي نفس النتيجة كما هو مقترح من بوهر إذا نجد أن ما افترضه
دي - بروجلي يوافق نظرية بوهر . وتعني هذه العلاقة الفيزيائية البسيطة علاقة الكم .

$$(m_e v r = n \frac{h}{2\pi})$$

تجربة دافيسون وجيرمر Davisson and Germer experiment

التجربة الأولى التي برهنت فرضية بروجلي كانت من دافيسون وجيرمر (1927)
وتتلخص تجربة جيرمر بلذف بالليرة من النيكل بوابل من الالكترونات ضعيفة الجهد
وحصل على أشعة مختلفة قوية للدرجة الأولى ($n=1$) الطيفي لزاوية جا 65° م .

حيث $n = 1$ $\sin 65^\circ = 0.9068$ والمسافة الداخلية لذرة النيكل تساوي 0.91
انجستروم (one Angstrom = 10^{-8} cm) . وتطبيق معادل براج (Bragg) لا يعاد
قيمة λ .

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \text{ (Bragg's equation)}$$

$$1 \times \lambda = 2 \times 0.91 \text{ \AA} \times 0.906 \quad -11$$

$$\dots \lambda = 1.65 \text{ \AA}$$

وبإيجاد قيمة (1) وتطبيق معادل بروجلي

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

ولو أخذنا الرموز (e, m and v) تمثل الشحنة ، الكتلة والسرعة على التوالي ، وأن
الالكترون سوف يعجل خلال فرق جهد قدره $[V]$.

$$\frac{1}{2} m v^2 = Ve \text{ (Since D. E = electrical energy)}$$

$$\text{or } m_e v^2 = 2 m_e Ve$$

$$\text{or } v = \sqrt{2 m_e Ve}$$

$$\text{or } \lambda = \frac{h}{m_e v}$$

$$\text{or } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e Ve}} \quad -12$$

في أحد التجارب ، استخدمت هذه القيم

$$V = 54 \text{ volts}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ j.s}$$

$$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ k.g}$$

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ j.s}$$

إذا بالتعويض في المعادلة (12) نحصل على

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ j.s}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ K.g} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ j}}}$$

$$\dots\dots \lambda = 4.18 \times 10^{-10} \text{ m} = 4.180 \text{ \AA}$$

كلا من هذه القيمة العملية لقيمة (λ) ، لتؤكد فرض دي بروجلي .

مثال : سرعة الإلكترون هي 6×10^7 م/ثانية . احسب الطول الموجي لذي بروجلي .

باستخدام القيم الآتية ثابت بلانك 6.63×10^{-35} جول ثانية ، كتلة

الإلكترون 0.911×10^{-30} ك جرام .

الحلـ

بالاستبدال في القانون $\lambda = \frac{h}{m_e v}$ نحصل على

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ j.s}}{0.911 \times 10^{-30} \text{ Kg} \times 6 \times 10^7 \text{ ms}^{-1}}$$

$$= 1.21 \times 10^{-11} \text{ m} = 12.1 \text{ \AA}$$

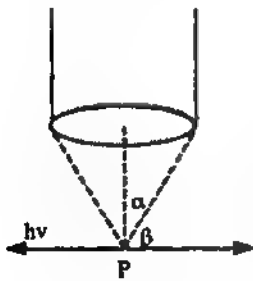
مبدأ عدم التأكد لهيسنبرج Heisenberg uncertainty principle

يبرهن الانحراف الحادث للإلكترون بواسطة البلورات "أن الإلكترون له صفات الوجهة" هذه النتيجة كانت مباشرة تعارض بعض التجارب الأخرى وخصوصا التي حصل عليها طومسون (J.J.Thomson) والتي تنص "علي أن الإلكترون هو عبارة عن كتلة وطاقة أو له كتلة وطاقة".

ولكي نتوصل الي الوفاق بين التصور في الإلكترون علي انه موجه مع الوصف للإلكترون أنه جسم . فقد اقترح بوهر أساس التكامل ، فيما بين ذلك علي أن الإلكترون لا يأخذ كلا من الوصف الموجي أو الوصف الجسم في وقت واحد أو على الدوام . ولكن كلا من التصويرين مكمل لأحدهما الأخر في وصف الإلكترون وبالتالي فقد أعلن هيسنبرج من مفهوم هذا النقاش وأعلن مبدأ عدم التأكد (Werner Heisenberg (1927 Uncertainty pri).

والمفهوم أو الفكرة الأساسية لمبدأ عدم التأكد التي تنص "ليس من الممكن في آن واحد وبدقة تحديد كلا من الموضع والتحرك للإلكترون" ، وهذا يعني أنه يمكن أن نقيس وبدقة التحرك للإلكترون ولكن على حساب عدم التأكد من الموضع له أو العكس . ونحن لا نعتقد أن الإلكترون عندما يتحرك دائريا من مكان إلى مكان أو من نقطة إلى نقطة يأخذ تحرك معلوم أو مثبت عن كل نقطة .

ولنفترض هذه التجربة القائمة على الافتراض والتي تسوقنا لقياس الموضع والسرعة معا في آن واحد شكل (2) حيث يبين الشكل مثل هذا التشتت ، حيث تستخدم ميكروسكوب



شكل (2)

إلكتروني ذو ضوء عال جدا قوى التحليل فلو أنه يوجد منبع ضوء (أشعة جاما أو أشعة اكس) مثلا لها طاقة ($h\nu$) تصطدم بالإلكترون عند الموضع (P) . وعندهما يشتت الإلكترون مثل هذا الضوء (الفوتونات) إلى الميكروسكوب تحدث زاوية (B) مع المحور (X) فإن الإلكترون سيخزن بعض من هذه الحركة من الفوتون على طول المحور (X) . وبالتالي فإن الضوء المشتت يمكن أن يدخل الي الميكروسكوب من أي مكان خلال فتحة (القمع) بزاوية $2X$.

هذه المساهمة للمحور (X) لحركة الإلكترون الغير معلومة بالمقدار .

$$\Delta P_x = \frac{2h}{\lambda} \sin \alpha$$

حيث أن ΔP_x تعرف بعدم التأكد لحركة الالكترون.
ولتعيين تحديد المكان بواسطة الميكروسكوب كما هو موضح بمعادلة ريليهغ
"Rayleigh" لتحليل الضوء .

$$\Delta X = \frac{\lambda}{\sin \alpha}$$

حيث أن ΔX عدم التأكد في (X) ، والمحور يحدد موضع الالكترون ، λ طول
الموجة للفوتون ، وناتج عدم التأكد في تحديد الموضع والحركة في آن واحد للالكترون هي:

$$\Delta X \Delta P = \frac{\lambda}{\sin \alpha} \times \frac{2h}{\lambda} \sin \alpha = 2h$$

وعلى العموم فإن ناتج حاصل ضرب $\Delta X \cdot \Delta P$ ما هي الا قيمة للثابت بلانك ، h في
الجزء الحسابي .

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \approx h$$

ومجموعة اخرى من المتغيرات يمكن أن تستخدم للتعبير لبدأ عدم التأكد لو أن (E)
تكون طاقة النظام عند زمن (t) يمكن أن نرى :

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h$$

حيث (ΔE) - عدم التأكد في معلومية لقيمة الطاقة على حساب Δt - عدم التأكد
في معلومية الزمن على حساب الطاقة .

مثال : لو استعملنا تحديد موضع الالكترون مع عدم التأكد (0.001 Å) احسب عدم
التأكد في الحركة .

$$\Delta X = 10^{-13} \text{ m}, h = 0.66 \times 10^{-33} \text{ J.s}$$

$$\Delta P_x = ?$$

$$\Delta P_x = \frac{2 \times 0.66 \times 10^{-33}}{10^{-13}} = 13.2 \times 10^{-21} \text{ K.g m s}^{-1}$$

بالاستبدال

قيمة عدم التأكد في الحركة يمكن إهمالها في حالة أنظمة الميكروسكوب ولا يمكن
إهمالها في حالة الالكترون حيث ان كتلة الالكترون $9 \times 10^{-31} \text{ ك جرام}$.

(1) النظرية الذرية

- مثال : احسب عدم التأكد في السرعة أ - (كرة السرعة ذات الكتلة 0.146 kg) . .
 ب - الالكترون ذي الكتلة ($1.00 \times 10^{-31} \text{ kg}$) لو علم أن الوضع المستقر في خلال مسافة ($1.00 \times 10^{-11} \text{ m}$) والتي تقدر تقريبا 10% لتوسط قدره الذرة .

الحلـ

$$A- : \Delta X \Delta m v \approx \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta v = \frac{7.24 \times 10^{-32} \text{ K.g m}^2 \text{ s}^{-1}}{0.146 \text{ K.g} \times 1.00 \times 10^{-10} \text{ m}} \approx 4.96 \times 10^{-20} \text{ ms}^{-1}$$

$$B- \Delta v = \frac{7.24 \times 10^{-32} \text{ K.g m}^2 \text{ s}^{-1}}{0.1110^{-31} \text{ K.g} \times 1.00 \times 10^{-11} \text{ m}} \approx 7.9 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$$

ومن سباق المناقشة السابقة يمكن أن نقرر اساسا خطأ لخطط بوهر لجسيم صدير (الالكترون) لها مدارات لمسافات محددة من النواة . إذا المفروض استطاعة عمل اشكال حول كل من الموضع والسرعة للالكترون في آن واحد . لانستطيع عمل شكل محدد للتوزيع الالكتروني في ذرة ويكون ثابت ومتواز للتعبيرات المحتملة لاهجاد الالكترون عند أي نقطة في الفراغ .

ولنا أن نسأل أين يكون الالكترون حول النواة ؟ ولكن لنا فقط ان نتكلم حول احتمال وجودة حول النواة ، ربما يكون عند مسافات مختلفة في عدة مواضع 1 ، 2 ، 3 انجستروم وحتى 100 انجستروم من النواة هذه الاحتماليات تأخذ قيم محددة .

The wave function

1 - دالة الموجة (Ψ)

بني وصف الموجة علي دراسة الاحتمالية علي الشكل التالي . نتصور جيب زاوية بسيطة لموجه تتولد علي طول خط ، وأن السعة تتغير من قيمة (+1) مارا بمنخفض (-1) . ولذا يمكن أن نقيس شدة الموجه بمربع السعة والتي دائما تكون موجبة ، لهذا بالمثل دالة الموجه Ψ - نوع لدالة السعة .

لذا فإن أي الكترون له صفات الموجه ، يمكن أن يوصف كدالة موجه Ψ أو ψ (X, Y, Z) . والأخيرة تعني ان ψ دالة للمحاور (X, Y and Z) وتؤخذ دالة الموجه

بقيمة موجبة أو سالبة أو قيمة تصورية . وإحتمالية الوجود للإلكترون في أي حجم عنصر في الفراغ تتناسب طرديا مع القيمة المطلقة المركبة لدالة الموجة والقياسات الكثافة للشحنة الالكترونية تعطي من $(\psi)^2$ وليست (ψ) . ورياضيا يمكن أن تكون

$$\text{Probability (X, Y, Z)} \propto [\psi (X, Y, Z)]^2$$

ولذا يجب أن نشير لتفسير آخر أن الاحتمالية لوجود الكترون في حجم أي عنصر يكون حقيقي أو موجب ولهذا فإن (ψ) مربعها يعطي هذا المطلوب .

The Schrodinger Equation

معادلة شرودنجر

كتب العالم النمساوي الفيزيائي شرودنجر معادلة الموجة (1927) Austrian physicist Erwin Schrodinger عن وصف السلوك الزوج للإلكترون وأوجد شكل المعادلة بالأحداث الرياضي . واستخدمت لحساب طاقة النظام المكونة من النواة والإلكترون وقورنت مع القيم المحسوبة لتبين التصحيحات لدالة الموجة المفترضة . وتعطي المعادلة التفاضلية العامة لتحرك الموجة في اتجاه واحد بهذا التعبير .

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad -1$$

حيث (ϕ) تمثل الازاحة ، v - السرعة . لكي نفصل التغيرات يلزم $\phi(X, X \sin 2 \Pi vt = t)$ - بالاستبدال في المعادلة (1) نحصل على

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} + \frac{4 \Pi^2 v^2}{v^2} \psi = 0 \text{ or } + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{4 \Pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 -2$$

حيث ان (ψ) دالة الموجة

والتعبير عن الثلاث محاور هي :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial Z^2} + \frac{4 \Pi^2 \psi}{\lambda^2} = 0 \quad -3$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} = \nabla^2 \text{ (delsquared)} \quad -4$$

حيث ∇^2 دالة للمحذوف

كما تعرف (Laplacin operator)

والمعادلة (3) تعرف بمعادلة الموجه مع الزمن المحسوب . لتطبيق هذه المعادلة لمادة موجه (wave matter). فإن علاقة دي بروجلي "De Broglie" يمكن استخدامها كما يلي :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

وباستبدال الرمز (λ) في المعادلة (3) نحصل على

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0 \quad -5$$

وعليه فإن المجموع = طاقة الوضع + الطاقة الحركية

$$E = V + \frac{1}{2} m v^2$$

$$\text{or} \quad \frac{1}{2} m v^2 = E - V$$

$$\text{or} \quad v^2 = \frac{2}{m} (E - V)$$

بالاستبدال في المعادلة (5) القيمة (v^2) نحصل على :

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad -6$$

والمعادلة الأخيرة (6) هي المعادلة الملقنة والتي خضت في التطبيق لسلوك الالكترون في ذرة الأيدروجين .

ومعادلة شرودنجر (6) يمكن إعادة توزيعها لتعطي هذا الشكل

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \psi = E \psi \text{ or } H \psi = E \psi \quad -7$$

حيث (H) تعرف Hamiltonian operator (معامل هاميلتون) وتبين عدة طرق للتعبير عن مجموعة الطاقة للنظام ، والطاقة الحرة ، (E) - هي قيمة عددية للطاقة .

تطبيقات معادلة الموجه لشروينجر لذرة الايدروجين

Application of the Schrodinger wave equation to the hydrogen atom

نصور ان إلكترون أحادي يتحرك في ذرة ايدروجينية والذي يمكن تمثيله بالمعادلة الموجهية الاتية :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad -8$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} + \frac{4\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad -9$$

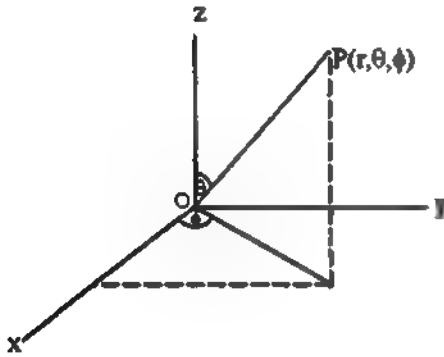


Fig (3) Relationship cartesian coordinates and polar coordinates.

وبالرغم من المعادلة السابقة من صحتها تماما . الا أنها غير مناسبة للحل في الشكل الدائري المنتظم للمجال الساكن (Potential field) تستبدل محاور الاقطاب $(r, \theta \text{ and } \phi)$ للاحداثيات $(X, Y, \text{ and } Z)$ والملافة بين هذين النوعين يمكن كتابتها كالتالي :

$$X = r \sin \theta \cos \phi$$

$$Y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$Z = r \cos \theta$$

ويمكن ان تتناسب محاور كارتيزيان الى محاور قطبية وتستبدل طاقة الوضع (V)

بالقيمة $-\frac{e^2}{r}$ في المعادلة رقم (8) .

$$\frac{1}{r^2} - \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} - \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad -10$$

هذه الدوال تعطي حل للمعادلة (10) يمكن كتابتها كحاصل ضرب الثلاث دوال ، كل دالة تحتوي من الثلاث محاور $(r, \theta \text{ and } \phi)$ والحل يمكن أن يكون

(1) النظرية الذرية

$$\psi = (r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad -11$$

وتعطي حل المعادلة السابقة أعداد الكم الثلاثة . عدد الكم الاساسي ويرمز (N) -
كما هو في الجزء (R(r) لدالة الموجة وعدد الكم الثانوي أو الجانبي (l) وكما يلاحظ في
(\theta) واما الأخيرة فهو عدد الكم المغناطيسي (m) كما في (\Phi) .

عدد الكم الاساسي (N)

في ذرة الأيدروجين حيث كثافة الكترون تأخذ شكل بهضوي منتظم وكما ان جميع
الاشتقاقات التي تعتمد علي خواص الزاوية (\theta and \phi) سوف تختفي وهذه الصورة
المبسطة للمعادلة (10) .

$$\frac{1}{r^2} - \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\psi}{\partial r}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) \psi = 0$$

$$\text{or } \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} - \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) \psi = 0 \quad -12$$

وسوف نأخذ الحل للشكل الدائري

$$\psi = e^{-ra}, \frac{\partial \psi}{\partial r} = -a.e^{-ra} \text{ or } \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = a^2.e^{-ra} \quad -13$$

وباستبدال القيمة $\frac{\partial^2}{\partial r^2}$ في المعادلة رقم 12 نحصل علي

$$a^2.e^{-ra} + -\frac{2}{r} (-a^2.e^{-ra}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) e^{-ra} = 0$$

$$\text{or. } e^{-ra} \{a^2 - \frac{2a}{r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r})\} = 0 \quad -14$$

القيمة $e^{-ra} \neq 0$ لكل قيم r - ولهذا فإن المعادلة السابقة يمكن كتابتها

$$a^2 - \frac{2a}{r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) = 0 \quad -15$$

حيث ان قيمة (r) كبيرة جدا اذا القيمة $(\frac{2a}{r})$ والقيمة $(\frac{e^2}{r})$ تصبح مهملة أو

صغيرة والمعادلة رقم (15) تصبح في الشكل

$$a^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = 0 \text{ or } E = - \frac{a^2 h^2}{8\pi^2 m} \quad -16$$

وباستبدال قيمة (a) في المعادلة (16) نحصل على

$$E = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \text{ , or } = - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad -17$$

حيث $n = 1$

معادلة شرودنجر اعطت نفس النتيجة كما في نظرية بوهر لطاقة الالكترون في المدار الأول لذرة الهيدروجين . لهذا فإن الحل الأمثل لـ (R) يتطلب ادخال عدد الكم (n) . ويوجد عدد الكم (n) الطاقة الالكترونية للذرة ومتوسط المسافة بين النواة والالكترون ، كما تصف حركة الالكترون في المدارات ، وعدد المدارات الكلية 1, 2, 3, 4, كما ان مستوى الطاقة K, L, M, N, O, P, والذي يعبر عنه $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ على التوالي . وأيضا تعطي (n) عدد الأغلفة في السحابة الالكترونية ، النفصلة عن كل قيمة من (n) والتي تعرف تقاطع المدارين ، وعدد هذه التقاطع تعطي بواسطة $(n - 1)$ ويرمز لها بـ (l) حيث (l) عدد الكم الجانبي Azimuthal quantum number .

2-Azimuthal quantum number - عدد الكم الثانوي

من المعادلة رقم (11) والمشتقة من المعادلة رقم (10) :-

$$\psi = (r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

حيث ان (ψ) دالة عامة للمحاور الثلاث (r, θ and ϕ). ولو استبدلنا R, Θ and Φ

Φ للدالة ψ في المعادلة (10) وحزبها في القيمة $\frac{r^2 \sin \theta}{R \Theta \Phi}$ نحصل على :

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) \frac{\sin^2 \theta}{d\theta} \frac{dR}{dr} + (\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta}) \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} +$$

$$r^2 \sin^2 \theta \cdot \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = 0 \quad -18$$

ثم بإحلال القيمة $\left(\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \right)$ بالرمز $(-m^2)$ والقسمه على $\sin^2 \theta$ وإعادة

تمديد المعادلة السابقة نحصل على :

(1) النظرية الذرية

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = +$$

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} - \frac{d}{dr} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = 0 \quad -19$$

ولتبسيط المعادلة (19) سوف نضع القيمة (الضيق) وهي :

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \beta$$

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} - \frac{d}{dr} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = -\beta$$

إذا لحل معادلة (Θ) نلاحظ أنها معقدة الإجراء ، ولهذا فإننا سوف نضع النتيجة بدون برهان ، والحل المقبول لـ (Θ) هو :

$$\beta = \ell (\ell + 1)$$

حيث (ℓ) تأخذ القيمة , |m| + 2 , |m| + 1 , |m| ، والتي تعرف عدد الكم الثانوي Azimuthal quantum number . هذا العدد الكمي يعطي شكل المدار . وهذه القيمة تطابق للقيمة (n) وتشقق بواسطة (n - 1) وأيضا تسمى بعدد الكم الثانوي هذه القيمة (ℓ) نجد على أي حال شكل المدارات اما دائرية أو (دبب بيل) (dumbbell) أو أي شئ معقد وأيضا تعنى قيمة العزم الزاوي لحركة الالكترون حول النواة ، وأن العزم الزاوي يمكن تقديره بالمعادلة الآتية :

$$m v r = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

وهذه المعادلة الأخيرة توضح شكل الخطوط الطيفية الدقيقة لطيف الأيدروجين ، إذا تضيف مساندة لافتراض سمرفيلد (Sommerfelds, assumption) والتي تنص على ان المدارات الذرية في بعض الأحيان يمشاوية الشكل ولهمست أنها دائرية . ويربط عدد الكم الثانوي بعدد الكم الأساسي في إيجاد المدارات الشحنة مثل (1S, 2S, 2p etc) .

2- Magnetic quantum number

2 - عدد الكم المغناطيسي

الشق $[\Phi]$ في المعادلة (18) وهو الثالث لا يتغير كل من $(\Phi$ and $r)$ وبالتالي فإن مجموع كل الحدود في المعادلة (18) تزول للصفر لكل قيم المعادلة لكل ϕ ، ولو أن

$\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}$ ثابتة وهذه القيمة الثابتة توضع بدل منها $(-m^2)$. إذا يمكن كتابة .

$$\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2$$

والمعادلة (Φ) يمكن كتابتها كالآتي :

$$\Phi = a \sin m \phi$$

مع الأخذ في الاعتبار أن (Φ) محدودة ولا يمكن أن تتجاوز القيمة (a) وبلاحظ أنها دالة جيب هذا يعنى أنها مستمرة كما أنها ليست قيمة واحدة ، ما لم تكن (m) عدد صحيح ولو أحلنا أو استبدلنا (ϕ) بالقيمة $(2\pi + \phi)$ فإننا سوف نعود إلى نفس النقطة في الفراغ ، ولكن $(\sin m \phi)$ ليست نفس $(\sin m (2\pi + \phi))$ لو أن (m) ليست لها كل الأعداد . لهذا ولكي تكون الدالة (Φ) مقبولة في معادلة شرودنجر فإنه من المطلوب أن (m) يجب أن تكون $m = +0, +1, 2, \dots$ حيث (m) تعرف بعدد الكم المغناطيسي .

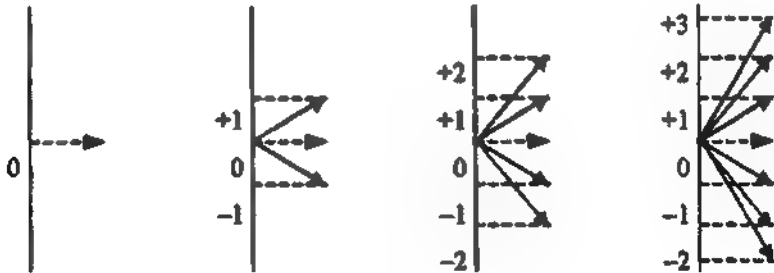


Fig. (4)

وتولد حركة الإلكترون حول النواة مجال مغناطيسي ، والذي يمكن تمثيله كما لو كان موجه في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي . فنلاحظ مثل هذه الموجهات تكون صفر كما في المدار $(1 S)$ - المنتظم الدائري . بينما لو وجد أكثر من مدار واحد فلا يمكن لكل الخطوط الواقعة تحت تأثير المجال المغناطيسي أن تكون متساوية وعليه فإن (m)

(1) للنظرية الذرية

عدد الكم المغناطيسي هو الذي يبين الفرق بين هذه الخطوط واتجاهاتها . كما في الشكل (4) يلاحظ أن ثلاثة خطوط في ($\ell = 1$) وتمثلها المدار (P) وبالنسبة ($\ell = 2$) يوجد خمسة خطوط وتمثلها المدار (d) وكذلك في المدار (f) سبعة خطوط . والوصف المبهرن للالكترونات بواسطة الاعداد الكمية الثلاثة السابقة ليست كاملة لوصف الالكترون في الذرة . وبالتالي يجب اضافة عدد كم رابع ويرمز له بالرمز (S) والذي يعرف بعدد الكم المغزلي . والذي نتناوله فيما بعد لشرح سلوك الالكترون التفصيلي .

Spin quantum number

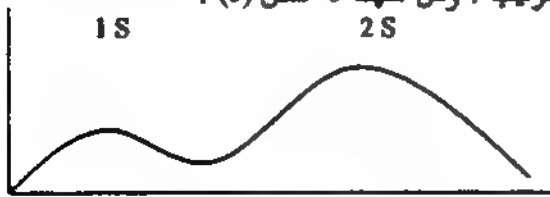
عدد الكم المغزلي

يكون عدد الكم المغزلي مصاحبا لحركة الالكترون المغزلية في الذرة ، وعدد الكم المغزلي (S) يأخذ القيم ($+\frac{1}{2}$ or $-\frac{1}{2}$) . والعلامة الموجبة او السالبة المشار اليها تبين الي حركة الالكترون حول النواة ، فإما ان يكون في اتجاه عقارب الساعة او عكس اتجاه العقارب . واتجاه الحركة يمكن تحديده بواسطة المجال المغناطيسي المصاحبة للالكترون الموجودة التي تعود الي تفاعلاتها الداخلية مع تأثير المجال المغناطيسي الخارجي وقيمة العزم المغزلي للالكترون هي $\frac{1}{2} (h / 2\pi)$ or $-\frac{1}{2} h / 2\pi$ وعليه فإن قيمة العزم المغناطيسي تعطي من هذه العلاقة .

$$\text{angular momentum} = m u r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{s(s+1)}$$

اشكال الافلاك الإلكترونية

يوضح الشكل (1S) للساحبة الإلكترونية كما في الشكل (A,B) وكذلك الساحبة الإلكترونية للفلك (2S) . وهذا يتضح أنه يوجد مكانان تزداد فيهما احتمالية وجود الالكترون وتكون أكبر ما يمكن عندهما ، فنجد أحدهما قريب من النواة والثاني أبعد من النواة لكلا من 2S, 1S علي الترتيب . وكل منهما له شكل (5) .



الاحتمالية الدائرية

(B)

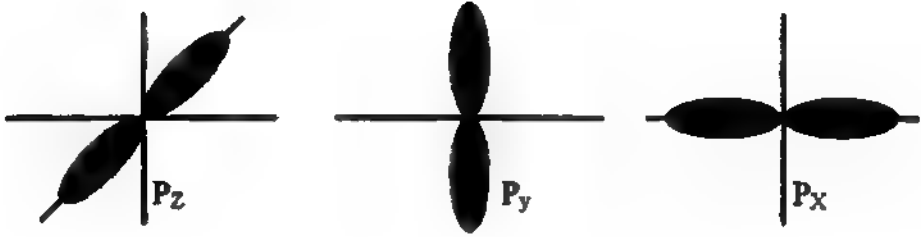
شكل (5)



منظر الافلاك

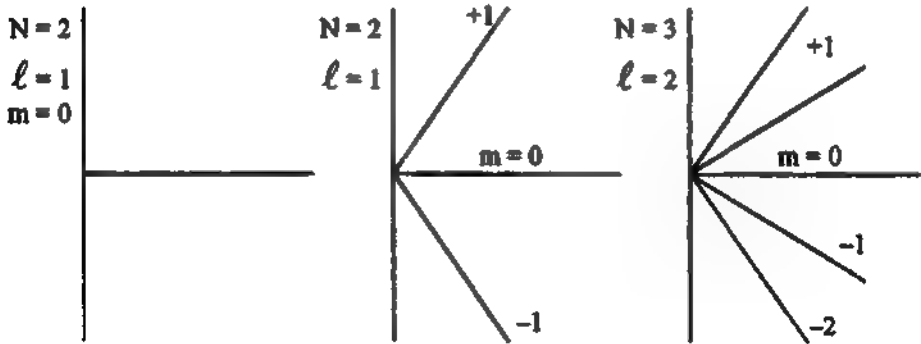
(A)

أما إذا نظرنا الي اشكال الغلاف P فإنها تأخذ الأشكال ذو شكل أحد فروع الوردة وهي ثلاث فروع $2P_z, 2P_y, 2P_x$. شكل (6)



شكل (6)

ولو أردنا أن نوضح تأثير المجال المغناطيسي علي كل من الغلاف (S) ، والغلاف (P) فإننا نلاحظ أن المجال المغناطيسي ليس له تأثير علي طاقة الإلكترون في الغلاف (S) حيث شكله دائري . ولكن بالنسبة للغلاف (P) الجانبي فليست دائرية الشكل لذلك تختلف عن الأخرى في الميل أو الاتجاه في الفراغ . وفي غياب المجال المغناطيسي فإنه لا يمكن التفرقة بين الأفلاك أو الأغلفة المختلفة . وعليه يجب إضافة عدد كم رابع لكي يميز وضع الإلكترون في الذرة شكل (7) .



شكل (7)

Pauli Exclusion Principle

مبدأ الاستثناء لباولي

ينص علي أنه لا يمكن أن يتواجد إلكترونان في الذرة الواحدة أو في الغلاف الواحد لهما نفس أعداد الكم الأربعة . وبفرض تساوها في أعداد الكم الثلاثة l, N, M فإنهما لابد وأن يختلفان في عدد الكم الرابع (m_s) وهو المغزلي بمعنى يدور إلكترون مع اتجاه عقرب الساعة والآخر عكس الاتجاه أي $(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ ، لذا نجد أن المستوي الفرعي (1S) فإن عدد الأفلاك واحد ويكون عدد الإلكترونات إثنان . وإذا كان المستوي الفرعي (2S) فإنه يحتوي علي عدد من الإلكترونات اثنان أيضا وإذا كان 2P فيكون عدد الأفلاك ثلاثة وعدد الإلكترونات لكل مستوي فرعي ستة إلكترون فيكون عدد الإلكترونات الكلي في المستوي ثمانية أي اثنان في 2S ، ستة في 2P . وإذا كان المستوي الفرعي (3) فنجد (s, p, d) فبالنسبة (d) نجد أن عدد الأفلاك لكل مستوي فرعي خمسة فيكون عدد الإلكترونات لكل مستوي فرعي (10) فيكون المجموع $18 = 10 + 6 + 2$. وبالنسبة للمستوي الفرعي (4) فنجد أنه يحتوي على مدارات فرعية s, p, d, f فنجد أن عدد الأفلاك 7 وعدد الإلكترونات في هذا الفلك 14 فيكون المجموع الكلي $32 = 14 + 10 + 6 + 2$.

وعلى العموم فإنه بالنسبة للأشكال الهندسية (d), (f) هما أكثر تعقيدا عند مقارنتها بالأفلاك . ومن الجدير بالذكر أن الأفلاك (d) ، أو F متساوية في الطاقة إلا أن انحرافهما في الفراغ مختلفة .

طاقة الأفلاك

الطاقة الإلكترونية المرتبطة بالإلكترون في الذرة تكون دالة لقيم أعدادها الكمية (N, L, m) . ففي طيف ذرة الأيدروجين طاقة الإلكترون في مستوى كم أساسي معين وتكون ثابتة مهما كان المسار الذي ينتمي إليه الإلكترون بمعنى أن الطاقة المصاحبة للإلكترونات في المسارات s, p, d, f لأي مستوي كم محدد تكون واحدة . هذا بالنسبة لذرة الأيدروجين .

وبالنسبة لذرات أخرى غير ذرة الأيدروجين فإنه يوجد اختلاف في الطاقات المصاحبة للمسارات المختلفة في نفس عدد الكم الرئيسي . كما ظهر ذلك من دراسات أطيف هذه العناصر . وعليه فإن طاقة الأفلاك تكون علي هذه الصورة

$$1S < 2S < 2P < 3S < 3P < 4S < 3d < 4P < 5S < 4d < 5P < 6S \dots$$

ويقتض أن الأفلاك 3P تقع قبل الفلك 4S .

وعلى ذلك توجد عدة قواعد تتحكم في توزيع أو ترتيب الإلكترونات في المدارات الذرية . وبالتالي يمكن ترتيب الإلكترونات في الذرات المختلفة بحيث يمثل كل مدار بعدد من الإلكترونات ويجب أن ، اخذ في الاعتبار طاقة الإلكترون وحركته المغزلية .

وقد افترض هوند Hund عدة افتراضات وهي :

- 1 - تميل الإلكترونات الي ان تتفادي علي ذرة الإمكان وجودها في نفس الفلك .
- 2 - الإلكترونات الموجودة في أفلاك متكافئة تميل الي اكتساب نفس الدوران المغزلي .
وهند وضع الترتيب الإلكتروني في الذرات المختلفة يلزم اتباع هذه القواعد .
- 1 - لكل غلاف إلكتروني يحدده المقدار $2n^2$ حيث ان (n) رقم الغلاف .
- 2 - عدد الإلكترونات التي تتحدد بالمقدار $2n^2$ يجب ان تتوزع علي الأفلاك S, P, d, f بحيث أن العدد الموجود في كل فلك يحدده ما يسمى بسعة التماسك الإلكتروني .
- 3 - يمكن لكل فلك أن يحتوي علي الكترون واحد أو اثنين . بحيث يكون لهما نفس المسار وبشرط حركة دورانها المغزلية متضادة .
- 4 - يمكن للإلكترون أن ينتقل من مدار الي مدار آخر بحيث اكتسابه طاقة أو فقده كمية من الطاقة .
- 5 - تفضل إلكترونات أن تشغل أفلاك في حالة منفردة قبل ان تتزاوج .
- 6 - ليس من الضروري لكل الأفلاك الممكنة ذات مستوي الطاقة الأقل أن يبدأ امتلاء الفلك ذات الطاقة الأعلى كما هو ملاحظ في 4S, 3d .

التركيب الإلكتروني للذرات قاعدة الثمانية - نظام لانجمور

في عام 1919 وضع لانجمور اول شكل من أشكال ترتيب الإلكترونات خارج النواة وكان الافتراض الأساسي ينطبق علي الغازات الخاملة حيث ان الغازات الخاملة هي أكثر الأنظمة الإلكترونية ثباتا . فمثلا الهيليوم يحتوي علي إلكترونين وكذلك النيون يمكن مشبع بـ 10 الكترونات وهو الذي يلي الهيليوم مباشرة وهكذا ويتوالي التركيب الإلكتروني فأننا نصل الي ذرة ترتيبها الإلكتروني 2, 8, 8, 18, 32 . وعموما فإنه فشل في شرح سلوك العناصر ذات الأوزان الكبيرة .

التركيب الإلكتروني لذرة بوهر :

أعلن بوهر في عام 1921 من دراسة أطيف إشعاع العناصر عند ترتيب الإلكترونات ويتلخص نظامه .

1 - أقصى عدد الإلكترونات التي يمكن وجودها في مدار معين مقداره $2N^2$ حيث (N) رقم المدار .

2 - أقصى عدد من الإلكترونات في المدار الخارجي في الذرة هو 8 والمدار التالي للخارجي هو 2 .

3 - ليس من الضروري أن يكتمل المدار قبل أن يبدأ مدار آخر بعده في التكوين . وإنما الأصل لم يبدأ مدار جديد إلا بعد اكتمال المدار الخارجي على 8 إلكترونات .

4 - المدار الخارجي لا يمكن أن يحتوي على إلكترونين في الوقت الذي يحتوي فيه المدار ما قبل الخارجي على أكثر من 9 كما هو ملاحظ في الدورة الرابعة .

ففي ذرة الهيدروجين وهي أصغر الذرات وهي التي تحتوي على إلكترون واحد ولذلك يكون التركيب الإلكتروني $1S^1$.

وبالنسبة لليثيوم فيكون تركيبه الإلكتروني هو $1S^2$ وبذلك تكتمل الدور الأولى وتبدأ الدورة الثانية بعنصر الليثيوم والتركيب الإلكتروني $1S^2 2S^1$ وكذلك البيريليوم $1S^2 2S^2$ وهكذا في التركيب الدوري نجد البيرون $1S^2 2S^2 2P^1$ فيكون التكافؤ (3) على هذا الشكل $1S^2 2S^2 2P_x^1 2P_y^1 2P_z^0$ وهكذا الكربون رباعي التكافؤ $1S^2 2S^2 2P_x^2 2P_y^1 2P_z^1$ وهكذا نصل إلى تركيب ذرة النيون ويكون مكتمل بـ 10 إلكترونات .

وتبدأ الدورات الثالثة بذرة الصوديوم وهي أيضا دورة قصيرة .



أشكال التكافؤ في الدورة الثانية والثالثة . كما هو ملاحظ أن تكافؤ الدورتان في الحالة العادية واحد ولكن في الحالة النشطة نجد أن التكافؤ يزداد من (1) وحتى يصل إلى (4) ثم يبدأ في النقصان حتي يصل إلى حالة الصفر ولكن الدورة الثالث فإن التكافؤ من (1) حتى (7) ولكن يلاحظ في كلا الدورتان المجموعة الثامنة لها تكافؤ صفر كما في ذرة النيون والأرجون كما يلاحظ في هذا النظام .

(1) النظرية الذرية

1	2	3	4	3	2	1	0	التكافؤ في الحالة النشطة
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	عناصر الدورة الثانية
1	0	1	2	3	2	1	0	التكافؤ في الحالة المادية
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	عناصر الدورة الثالثة
1	2	3	4	5	6	7	0	التكافؤ في الحالة النشطة

وتبدأ الدورة الرابعة وهي دورة طويلة وتبدأ بذرة البوتاسيوم (19) ثم يليه الكالسيوم (20) 2, 8, 8, 2 ثم السكندسيوم ويكون التركيب $(Ar)3d^1 4s^2$ نظرا لذلك نلاحظ ظهور (3d) وتنتهي بالخارصين وهو العاشر $Zn(Ar) 3d^{10}, 4s^2$.

ومن الجدير بالذكر أنه في طبقة (d) توجد المنطقة الأكثر استقرارا وهي النصف ممتلئة أو الممتلئة كما في $(Cr)3d^5 4s^1$ وكذلك بدلا من $Cr(Ar) 3d^4 4s^2$ وكذلك بدلا من $Cu(Ar) 3d^9 4s^2$ وتنتهي هذه الدورة بالغاز الحامل بذرة الكريون $Kr(Ar)3d^{10}, 4s^2, 4p^6$ ، او التركيب الالكتروني 2, 8, 18, 8.

نلاحظ ان هذه الدورة تنقسم الي ثلاثة أقسام :

- 1 - عناصر يدخل التركيب الالكتروني في الطبقة (الفلاف) 4s وهي البوتاسيوم والكالسيوم .
 - 2 - عناصر يدخل الالكترون فيها في الطبقة 4p وهي العناصر تبدأ من الجاليوم الي الكريبتون .
 - 3 - عناصر يدخل الالكترون فيها 3d وهي العناصر من الكاديوم الي الخارصين .
- وهذا النوع (العناصر الانتقالية) . وكما هو ملاحظ ان التكافؤ يقع في المدار (الطبقة 4s, 3d) وبذلك نجد أنه توجد عدة تكافؤات في هذه الدورة .

فمثلا الفانديوم قد يتخذ التكافؤات 2, 4, 5 وفي الكروم قد يصل الي التكافؤ الي 5 وفي المنجنيز يصل الي 7 . كما نجد أن بعض العناصر لا تأخذ الا تكافؤ لا يزيد عن 3 كما في الحديد ، الكوبلت ، النحاس ، النيكل . اما الخارصين لا يكون إلا ثنائي التكافؤ فقط . كما أن العنصر السكندسيوم لا يتميز الا ثلاثي التكافؤ . ما يشبه الدورة الرابعة الطويلة التي تلي ذلك والتي تبدأ بذرة الروبيديوم والتي تحتوي علي 18 عنصرا .

كما توجد دورة طويلة تلي ذلك ويوجد بها 32 ذرة منها 18 تشبه في تركيبها تقريبا عناصر الدورة السابقة . ثم تملأ طبقة أخرى بـ 14 ذرة وهي الطبقة 4f وهي ما تعرف

(1) النظرية الذرية

باللانتانيدات ، وهي عناصر انتقالية ، واللانثانوم نفسه عنصر انتقالي يبدأ في 5d . وذلك يكون امتلاء الطبقات في هذه الدورة كالتالي :

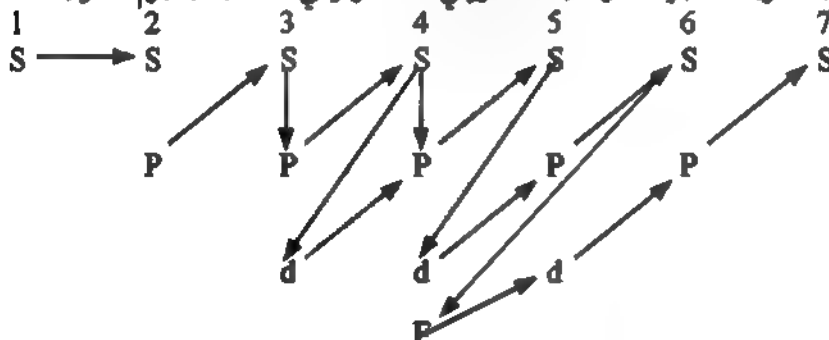
- 1 - امتلاء الطبقة 6s عنصر السيزيوم ، الباريوم .
- 2 - 5d في عنصر اللانثانوم .
- 3 - 4f عناصر اللانثانيدات .

4 - 5d والتي كانت قد بدأت في عنصر اللانثانوم حتي عنصر الزئبق .

5 - 6p والتي بدأت بعنصر الثاليوم وتنتهي بالنصر الخامل الرادون .

وفي الدورة السابقة لا يوجد الا 17 عنصرا فقط . وبذلك يتضح أن بالجدول الان 103 عنصرا والمفروض أنه يحتوي على 128 عنصرا . إذا افترضنا ان الدورة الأخيرة يجب ان تحتوي علي 32 عنصرا كالدورة السابقة .

وتوجد طريقة لسهولة التركيب الالكتروني للعناصر وهي ما تشبه بالهرم المقلوب .



• اكتب التركيب الالكتروني للعنصر 50

الحل

بناءً علي القيمة 50 سيكون التركيب المقترح هو :



• اكتب التركيب الالكتروني للعنصر 70

الحل

يكون التركيب المقترح هو :



• اكتب التركيب الالكتروني للعنصر 74

الحل



الجدول الدوري الحديث

في عام 1911 أعلن العالم موزلي³ اعتماد صفات العناصر علي العدد الذري وليست علي الوزن الذري". وتنص هذه العلاقة علي أن صفات العناصر تعتمد علي دورية الأعداد الذرية . وبهذه الطريقة أزال بعض العيوب والتي كانت في جدول مندليف . وعلى العموم هذه الصفة أيضا تكون مرتبطة ومعتمدة علي الوزن الذري كما هو في الشكل التالي. كما أعلن موزلي أيضا إلي أن نظير العنصر يمكن أن يوضع في نفس المكان مادام هذا العنصر يأخذ نفس العدد الذري . ومع ذلك فقد وجدت بعض العيوب التي مازالت موجودة ومنها :

- 1 - وجود الأيدروجين في المجموعة VII والمجموعة I ولم يعطي تبرير لهذا السلوك .
- 2 - الخواص الكيميائية للعناصر الأرضية النادرة تدل علي وضعها في المجموعة الثالثة مع اللانثانوم . علما بأن أعداد الذرية لهذه العناصر مختلفة .
- 3 - هناك عناصر في الجدول الدوري وضعت مع بعضها مع العلم بأنها مختلفة الصفات .
- 4 - المجموعة الثانية (مختلفة الصفات) وهي أيضا مشكلة مازالت قائمة . وعلى العموم ، فقد أمكن التغلب علي بعض من هذه المشاكل مع التركيب الذري ، كما أن هناك عناصر أخرى متشابهة الصفات ولكن فصلت عن بعضها كما يلي .

أ - الخاصية الدورية للعناصر في الجدول الدوري :

الجدول الدوري يلاحظ فيه أن دورية العناصر وتقسيم العناصر إلي مجموعات نجد أنها متشابهة في الصفات وفي الخاصية ، مثلا خاصية التكافؤ فرضا .

Atomic number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Elements	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P
First orbit	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Second orbit			1	2	3	4	5	6	7	8	8	8	8	8	8
Third orbit											1	2	3	4	5

ب - كما تم تفسير وضع عنصر الأيدروجين المختلف عن بقية العناصر الأخرى . أي أن عنصر الأيدروجين يمكن أن يفقد إلكترون ويسلك سلوك العناصر القاعدية على أنه كاتيون موجب . ويمكن أن يأخذ إلكترون ويسلك سلوكا حمضيا (سالب الشحنة) . لذلك تم وضعه في منتصف الجدول الدوري .

ج - الدورات الطويلة : تتحدد هذه الدورات بالتركيب الإلكتروني الخارجي لها وهو الذي يحدد نهاية الدورة ، وقد تم تصحيح هذا وعمل خطوط تبين وضع العناصر .

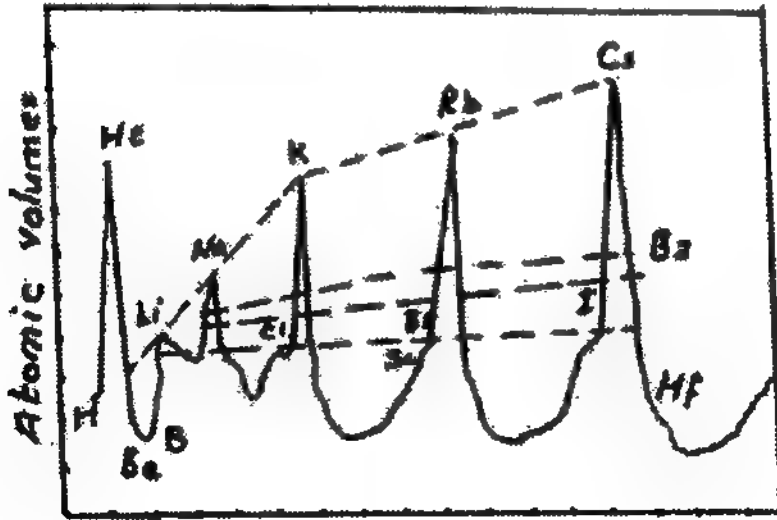
(1) النظرية الذرية

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	14
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	----

د - العناصر الأرضية الفادرة: كما وجد أن السلوك الكيميائي لهذه العناصر يعتمد اعتمادا كليا علي إلكترونات التكافؤ في المدارات الخارجية والذي يظل ثابتا ، مع الزيادة في العدد الذري . وتم تصحيح كل هذا وإظهار ماهيتها كما فسر الجدول الدوري الحديث طول الدورات . وأما أيضا العناصر المجموعة بأن وضع مجموعات B, A .

ولدراسة الخواص في الجدول الدوري

أولا : الحجم الذرية للعناصر : نلاحظ من الشكل (1) أن الفلزات القلوية تأخذ نهايات عظمي ويقل الحجم تدريجيا داخل كل دوره ثم يأخذ مرة أخرى نهائية عظمي لبدء الدورة الثانية وهكذا كما هو واضح من رسم العلاقة بين الحجم الذري والعدد الذري . كما نلاحظ أن المجموعات تأخذ أمكنة متناظرة في الرسم البياني . كما لوحظ أيضا مثل معامل التمدد ، ومعامل التوصيل الحراري والكهربي وجد أنها تعتمد على دورية الأوزان الذرية .



العدد الذري →

شكل (1) العلاقة بين العدد الذري والحجم الذري للعناصر في الجدول الدوري

ثانيا : العلاقة بين أنصاف أقطار الأنوية :

أ - الأيونات الموجبة : يقل نصف القطر للذرات كلما زادت الشحنة علي الأيون فمثلا نصف قطر ذرة الحديد = 1.27 \AA ، والحديدوز $\text{Fe}^{++} = 0.8 \text{ \AA}$ والحديديك $\text{Fe}^{3+} = 0.63 \text{ \AA}$.

ب - الأيونات السالبة : نفس السلوك كما ذكر في (أ) حيث أن ذرة الكبريت نصف قطرها $S = 1.9 \text{ \AA}$ ، وأيون الكبريت الثنائي $S = 1.73 \text{ \AA}$ وأيون الكبريت السداسي $S^6 = 1.34 \text{ \AA}$.

ج - عناصر متماثلة في الجدول الدوري : مثل الإنتقال من دورة الي دورة مائلا . كما في عنصر الليثيوم والمغنسيوم أو السكندسيوم فإننا نجد الأيونات لها متساوية فمثلا نصف قطر الأيون للأول $\text{Li}^+ = 0.78 \text{ \AA}$ ، والثاني $\text{Mg}^{2+} = 0.78 \text{ \AA}$ ، والثالث $\text{Sc}^{2+} = 0.73 \text{ \AA}$ وعموما كلما زاد نصف قطر الذرة كلما قل قوة الجذب بين النواة والإلكترون وكان فصل الإلكترون أسهل .

د - حجم العناصر يزداد من دورة الي دورة أكبر وهذا يعني بناء مدار آخر ، كما يتفسح من التركيب الإلكتروني للعناصر التالية :

$$\text{Li} = 2, 1, \text{Na} = 2, 8, 1, \text{K} = 2, 8, 8, 1$$

هـ - يقل نصف قطر العنصر في الدورة الواحدة مع إضافة إلكترونات جديدة دون إضافة مدارات أخرى ، وهذا يرجع إلي زيادة الجذب بين النواة والشحنات الإلكترونية .

و - الدورات الطويلة : أيضا يقل الحجم تدريجيا حتي العنصر الخامس ثم يزداد تدريجيا حتي آخر المتسلسلة . وقد لوحظ أنه عند إضافة خمسة إلكترونات يكون العنصر مستقرا إلى حد ما ويعمل هذا الشكل الإلكتروني إلي منع تأثير النواة وبالتالي يكون الجذب أقل لذلك نجد زيادة في الحجم مرة اخري .

Ionization Potential

جهد التأين

من المعلومات السابقة أن الإلكترون الذي يدور في مدار واحد يمكن أن يظل ثابتا في مداره ما لم يطرأ عليه تغير خارجي ، مثلا إمتصاص طاقة من مصدر خارجي أو إنبعثات طاقة ، فلو أثرنا عليها بطاقة من مصدر خارجي فإن الإلكترون سوف يرتفع وينتقل من

مدار أقل في الطاقة إلى مدار آخر أعلى في الطاقة ، وباستمرار هذه العملية فإن الإلكترون يترك الذرة نهائيا تاركا على الذرة شحنة موجبة (أيون موجب) وهو ما يسمى جهد التأين. ويعرف جهد التأين بأنها كمية الطاقة اللازمة للمسح إلكترون من مداره (الأكثر خارجي) من ذرة في حالتها العادية (ground state) ويمكن التعبير عنه (E) .



وبالأحرى لو امتصت طاقة بواسطة النظام فمصطلح الطاقة يرمز له بعلامة موجبة والعكس لو النظام فقد أو أعطى طاقة فمصطلح الطاقة يرمز له بعلامة سالبة ، وعلى هذا فإن عمليات التأين يحدث فيها امتصاص للطاقة أي تأخذ إشارة موجبة . وطاقة التأين عادة تقيس بطريقة التحليل الطيفي ، وتقاس بالجهد الإلكتروني (ev) "electron volt".

وطاقة التأين هي في الحقيقة بأنها "الكمية اللازمة لفصل أو لمسح إلكترون من ذرة تاركا حالة من التأين ، وغالبا ما يعرف بجهد التأين".

والشكل (2) يبين العلاقة بين جهد التأين والعدد الذري

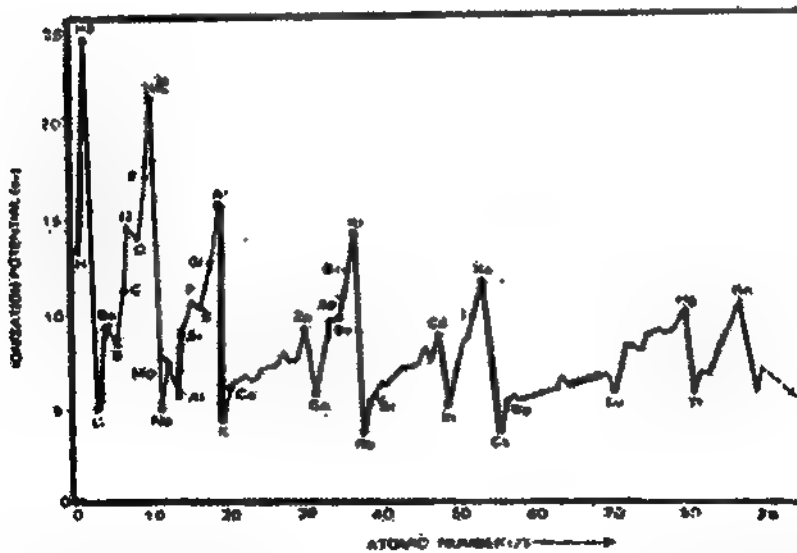


Fig. (2) Fixed ionization potentials of elements as against their atomic numbers

ويلاحظ أن الغازات النبيلة تأخذ قيم في الطاقة عالية عن العناصر الأخرى .

العوامل التي يعتمد عليها جهد التأين :

Factors on which ionization potential depends

يعتمد جهد التأين على عدة عوامل محددة تتعلق بتوزيع الإلكترونات في المدارات

وبعض من هذه العوامل هي :

1 - أنصاف أقطار الذرة :

فالذرة التي يكون لها نصف قطر كبير فمن السهل نزع الإلكترون منها وبالتالي فإن قيمة طاقة جهد التأين تكون صغيرة . لأن المسافة الكبيرة أو نصف قطر الذرة الكبير يؤدي إلى أن تأثير مركز الذرة (النواة) ليس له تأثير على الإلكترون (جذب) وبالتالي فإن عملية الملمس تكون سهلة وبأقل طاقة ممكنة .

2 - الشحنة النووية :

تؤدي الشحنة النووية الكبيرة إلى صعوبة ملمس (فصل) الإلكترون . وهذا يرجع إلى أن الشحنة النووية تجذب إلكترون إلى الداخل . وتزداد الشحنة النووية في الدورة لجدول مندليف من اليسار إلى اليمين . وبالتالي فإن جهد التأين يزداد . كما أن عملية فصل الإلكترون من المدار الخارجي يكون أسهل عنه في المدار الداخلي ، أي أن جهد التأين قيمته أقل في حالة الليثيوم عنه من الهيليوم . حيث أن المدار الخارجي لعنصر الليثيوم يوجد إلكترون واحد وهذا الإلكترون مستقر بزوج من الإلكترونات في المدار (K) . وعليه فإنه بالرور من الليثيوم (3^+) إلى الثيون (10^+) . فإن الشحنة النووية تزداد ويحدث إضافة إلكترونية إلى مدار (ومدار واحد) أي لم يتغير من مدار إلى مدار آخر ، ولهذا فإن جهد التأين يزداد . كما أننا نلاحظ أن جهد التأين في حالة النيون أقل منه في حالة الهليوم . وكذلك بالنسبة لنفس المجموعة الواحدة ، قيمة جهد التأين تقل من أعلي إلى أسفل .

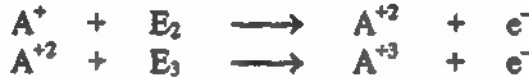
3 - التركيب الإلكتروني :

نلاحظ من التركيب الإلكتروني لبعض الذرات ثابتة ، ولهذا فإن جهد التأين لها بالطبع يكون عالي ، وهذا ما نراه في الغازات النبيلة والتركيب الإلكتروني لها . كما أن العناصر المتلفة في المدارات الفرعية مثل البريليوم ، المغنسيوم ، الزنك ، الكاديوم ،

الزئبق لها قيمة جهد عال نسبيا بالمقارنة بالعناصر الأخرى في نفس الدورة . وعلى هذا يمكن بالقياس والبرهان أخذه لشرح جهد التأين العالي لكل هذه العناصر As, P, N .

4 - جهد التأين التتابعي

جهد التأين الأول هو كمية الطاقة اللازمة لسحب أو إقصاء إلكترون من مداره وهو ما يعرف بجهد التأين الأول ، وكذلك الثاني أو الثالث وهكذا . ويلاحظ أن جهد التأين الثاني أعلى من الأول والثالث أعلى من الثاني على التوالي .



أي أن :

$$E_n > E_{n-1} > E_3 > E_2 > E_1$$

Electronaffinity

الميل الإلكتروني

يعرف الميل الإلكتروني لعنصر ما عبارة عن الطاقة اللازمة والمناسبة عند إضافة إلكترون إلى ذرة معزولة في حالتها الثابتة . والطاقة المتحررة في مثل هذه الظروف تأخذ علامة سالبة ويتكون الأيون السالب من الذرة المتعادلة كما هو واضح من المعادلة الآتية :



من الواضح جدًا أن نفهم أن عملية الميل الإلكتروني ليست عكس التأين



كما أن العناصر التي لها تركيب إلكتروني ثابت نسبيا أو ثابت وجدت من الصعب أن تكتسب إضافة إلكترون لها . ولهذا السبب فإننا نجد البريليوم تركيبه الإلكتروني $1S^2, 2S^2, 2P_x^1, 2P_y^1, 2P_z^1$ ، والنيتروجين $1S^2, 2S^2$.

حيث الأول نصف ممتلئ في المدار (S) والثاني في المدار (P) أما الأخير فجميعه ممتلئ سواء في عدد الكم الأساسي أو الفرعي . (المدار الفرعي أو المدار الأساسي) حيث يكتسب سلوك خاص . لذلك نفس الوضع يمكن أخذه في الدورة الثالثة . أما بخصوص المجموعة السابقة والتي نعتى بها مجموعة الهالوجينات فيمكن القول حدوث زيادة تدريجية من أسفل إلى أعلى (من اليود وحتى الكلور) أما الفلور حيث يتخذ وصفا خاص ربما لصغر حجمه الذري .

Electronegativity of elements

السالبية الكهربية للمعادن

تعرف السالبية الكهربية بأنها ميل الذرة لجذب إلكترون إليها . كما أن هذه العملية مرتبطة بجهد التأين والميل الإلكتروني للعنصر . ولقد حسب باولي هذه القيمة للعنصر من الفرق للطاقة الكلية للرباط بين ذرتين والطاقة المتوقعة للرابطة التساهمية بين هاتين الذرتين مقوساً بتدرج السالبية الكهربية لعنصر الفلور . معظم قيم السالبية الكهربية للعناصر أعطت قيمة محدودة قياساً بمساوية 4 مقابل حساب بعض العناصر الأخرى للسالبية الكهربية . بعض من هذه العناصر حسب قيمة السالبية الكهربية لها في مجموعات .

VII	F	2.0	Cl	3.0	Br	2.8	I	2.5
VI	O	3.5	S	2.5	Se	2.4	Te	2.1
V	N	3.0	P	2.1	As	2.0	Sb	1.8
IV	C	2.5	Si	1.8	Ge	1.8	Sn	1.8
III	B	2.0	Al	1.5	Ga	1.6	In	1.7
II	Be	1.5	Mg	1.2	Ca	1.0	Sr	1.0
I	Na	0.9	K	0.8	Rb	0.6	Sc	0.7
							Ba	0.9

نجد من هذا الجدول السابق أن قيم السالبية الكهربية تقل كلما زاد حجم الذرة . كما أن في أي دورة القيمة تزداد مع زيادة العدد الذري وهذا يعني مع زيادة عدد الإلكترونات الخارجية .

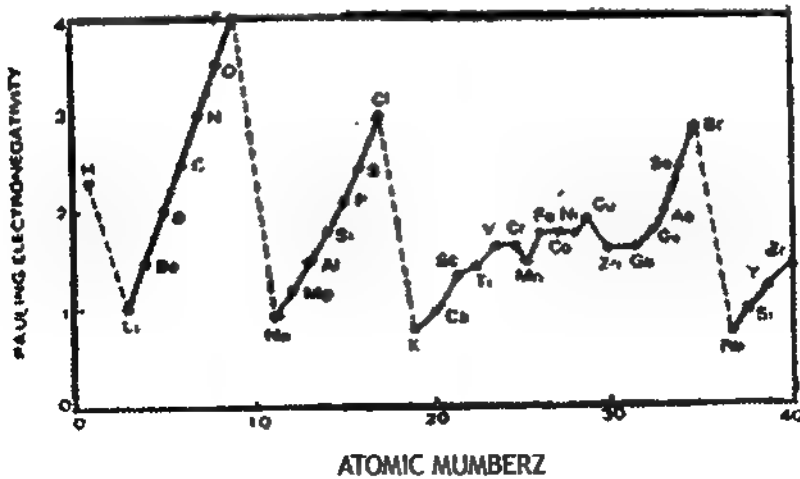


Fig. (3) Variation of electronegativity with atomic number

(1) النظرية الذرية

احسب قيمة السالبية الكهربية لذرة هالوجينية في حمض إذا علم أنه $\alpha_H = 2.21$ وكانت قيم طاقة الروابط هي :

$$HX = 360, X_2 = 192, H_2 = 430$$

وإذا علم أن الفرق في السالبية بين كل من H, X هو فرق الطاقة $0.102 \times \sqrt{\Delta E}$

الحل

يمكن حسب الطاقة من القيم الآتية :

$$\begin{aligned}\Delta E &= \text{diss. } E_{HX} - \sqrt{\text{diss. } E_{H_2} \times \text{diss. } E_{X_2}} \\ &= 360 - \sqrt{430 \times 192}\end{aligned}$$

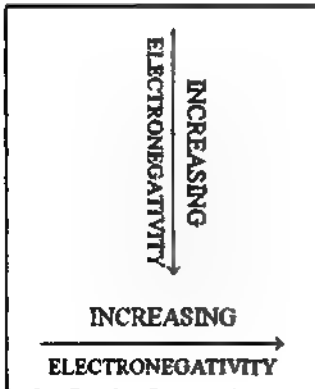
ومن العلاقة

$$\begin{aligned}\alpha_X &= \alpha_H = 0.102 \sqrt{\Delta E} \\ \alpha_X &= \alpha_H + 0.102 \sqrt{\Delta E} = 2.21 + 0.102 \sqrt{73} \\ \alpha_X &= 2.21 + 0.102 \times 8.54 = 3.081\end{aligned}$$

مقياس ميليكان للسالبية الكهربية

اقترح ميليكان مقياس للسالبية الكهربية علي حساب كل من الميل الإلكتروني وجهد التأين أي أن :

$$\text{السالبية الكهربية} = \frac{1}{2} (\text{جهد التأين} + \text{الميل الإلكتروني})$$



وهذا يعني أن السالبية الكهربية تساوي $\frac{1}{2} (I.P. + E.A.)$ ، القيمة علي التدرج تتناسب بأكثر أو بأقل لقيم باولنج وحيث أن 2.8 وحد ميليكان تساوي وحد باولنج

الرباط الكيميائي Chemical Bonding -Lewis theory-

Terms and Definitions

تعريفات ومصطلحات

الرباط الكيميائي

تتكون جزيئات المواد الكيميائية من ذرتين أو أكثر مرتبطة ببعضها البعض بقوى مؤثرة بينهما . هذه القوة الناتجة عن حدوث تفاعل بين مختلف الذرات لتؤدي في النهاية إلى شكل جزيئات ثابتة والتي تعرف بالرباط الكيميائي .
إذا يعرف الرباط الكيميائي بالقوى التي تكون جزيئ أو أكثر لهما سكا مع بعضهما البعض لتؤدي في النهاية إلى جزيئ ثابت .

يوجد ثلاثة أنواع من المختلفة للأربطة عرفت بواسطة الكيميائيين :

1 - رباط أيوني - الرباط التكافؤ الكهربي

2 - رباط تساهمي .

3 - رباط تناسقي - تساهمي .

مصطلح التكافؤ . غالبا ما يستخدم لسمه الممدن أو المنصر عند إرتباطه مع غيره من العناصر . في نفس الوقت لتعيين تكافؤ المنصر "عندما يرتبط عدد من ذرات الإيدروجين أو عدد مرتين من ذرات الأكسجين في مركب ثنائي المنصر " . مثال ذلك مركب يد كل ، يرتبط ذرة واحدة من الإيدروجين مع ذرة واحدة من الكلور . وكذلك مركب أكسيد الفسفور ، حيث يبين المركب أن عنصر الفسفور ثنائي التكافؤ .

ونود أن نشير إلى أن المنصر الواحد يمكن أن يأخذ عدة تكافؤات مثال ذلك عنصر الكبريت يكون ثنائي في (H₂S) ورباعي كما في ثاني أكسيد الكبريت SO₂ . وسداسي في ثلاثي أكسيد الكبريت .

إذا التكافؤ عبارة من عدد الأربطة المتكونة بواسطة الذرة في الجزيئ .

Valence electrons

إلكترونات التكافؤ

الإلكترونات في المدار الخارجي هي المسؤولة عن الإشتراك في الرباط الكيميائي . ولهذا تعرف هذه الإلكترونات المشتركة بالإلكترونات التكافؤ .

كما في الأمثلة الآتية عنصر الكلور وعنصر الصوديوم نجد أن التركيب الإلكتروني للأول 2, 8, 7 والثاني الإلكتروني للثاني 1, 8, 2. ففي الأول يحتوي علي سبعة والثاني علي واحد في المدار الخارجي لكل منهما. لذا يمكن أن نفرق بين هناك إلكترونات تشترك في الرابطة والإلكترونات الأخرى لا تدخل في الاشتراك. وهذا ما يوضحه شكل لويس لذرة الصوديوم.

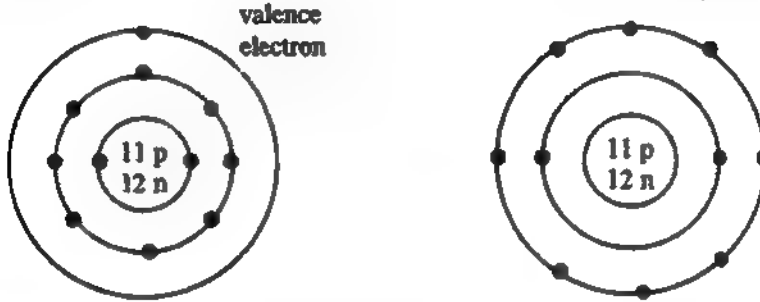


Fig. (1) the Lewis symbol Na represents the nucleus and the outer electrons arranged as 2,8, minus the valence electrons.

وكما في رموز لويس لكل من كلوريد الأيدروجين ، وأكسيد الكبريت



Electrtonic theory of valence

النظرية الذرية للتكافؤ

كما وصف بوهلر سابقا مخطط الذرة والتركيب الإلكتروني للعناصر التي هرفت. لويس وكوسيل عملا بأخذ بهذه المعرفة لشرح كل علي حده. لماذا ترتبط الذرات لتكون جزئ. كما أوضح أن الغازات النبيلة لها تركيب إلكتروني ثابت، بينما كل الذرات الأخرى أو العناصر الأخرى في الجدول الدوري غير ثابتة وغير مكتملة التركيب الإلكتروني. وفي عام 1961 أعلن النظرية الذرية للتكافؤ، وتنص النظرية الذرية للتكافؤ "لتكوين الرابطة الكيميائي تميل الذرات لتتفاعل بفقد أو اكتساب إلكترون للوصول إلى حالة التركيب الثابت أو عن طريق المشاركة بالإلكترونات.

كما هو واضح من جدول مندليف. أو من الجدول الآتي :

(1) النظرية الذرية

Table (1) Electronic Configuration of Nobel Gases

جدول (1) التركيب الإلكتروني للغازات النبيلة

Nobel gas	At. No.	Electronic in principle shells
He	2	2
Ne	10	2.8
Ar	18	2.8.8
Kr	36	2.8.18.8
Xe	54	2.8.18.18.8
Rn	86	2.8.18.32.18.8

حيث نجد أن المدار الخارجي لهذه المجموعة من الغازات مكتملة ومشبعة بالإلكترونات بالعدد الأقصى لكل مدار (8) في المدار (الثاني) Octet . بينما الذرات الأخرى غير مكتملة المدار الخارجي لها . تحتوي أقل من 8 وبالتالي هذه النظرية يمكن تسميتها نظرية الثمانية للتكافؤ .

وتعمل الذرات لأن تصل إلى حالة الثبات سواء بتفقد أو اكتسابها أو بالشاركة للإلكترونات أو حالة الثمانية ولذلك تعرف أيضا بقاعدة الثمانية . أو الثماني .

Ionic bond

الرباط الأيوبي

ينشأ هذا النوع من الرباط من انتقال إلكترون من ذرة إلى ذرة أخرى . فمثلا الذرة (A) والتي يوجد في المدار الخارجي إلكترون واحد بينما الذرة (B) المقابلة يوجد في المدار الخارجي لها على سبعة إلكترونات . لذلك يفضل انتقال الإلكترون من (A) تأخذ أيون موجب (كاتيون) والثاني (B) يأخذ أنيون سالب (B) . كما أن الرباط بينهما بواسطة تجاذب كهرواستاتيكي .



التجاذب الكهرواستاتيكي بين الكاتيون $+$ والانيون $-$ الناتج عن انتقال الكترون لتكوين رباط كهرواستاتيكية أو رباط أيوني .

عوامل تكوين الرباط الأيوني :

1 - عدد إلكترونات التكافؤ : لا يزيد المدار الخارجي للذرة (A) عن ثلاثة بحيث يمكن لها أن تفقد 3 ، 2 ، 1 بينما الذرة (B) يكون المدار الخارجي لها يحتوي على خمسة أو ستة أو سبعة . وهذا تمثله المفاسر (IA) ، (IIA) ، (IIIA) وكذلك المجموعات (VA) ، (VIA) ، (VIIA) . وهذا يمثل العنصر المقابل (B) .

2 - الوصول لحاصل طاقة منخفض : لتكوين مركبات أيونية ثابتة ، يجب أن يكون حاصل الطاقة منخفض . وبمعنى آخر ، يجب أن تكون الطاقة الناتجة عن إنتقال الإلكترون وتكوين المركب الأيوني بتتبع هذه الخطوات الآتية :

أ - لنص الإلكترون من المدار الخارجي للذرة (A) على هذه الصورة $(A \rightarrow A^+ + e^-)$ يتطلب طاقة تعرف بطاقة التأين (IE) .

ب - إضافة إلكترون إلى الذرة (B) على هذه الصورة $(B + e^- \rightarrow B^-)$ وذلك بفقد طاقة من الذرة يعرف بطاقة الميل الإلكتروني (EA) .

جـ - التجاذب الكهرواستاتيكي الحادث بين كل من (A^+) ، (B^-) في المركب الصلب عبارة عن طاقة مفقودة وهذه طاقة كهربية .

فلو كانت الطاقة المفقودة في الخطوة (ب) ، (جـ) أكبر من الطاقة المستهلكة في الخطوة (أ) . فإن العمليات الكلية لهذه الخطوات ناتج النهاية عبارة عن طاقة مفقودة من النظام (خارجة منه) ولهذا فيكون المكون الناتج عبارة عن رباط أيوني . كما في تكوين كلوريد الصوديوم .



فيكون الناتج النهائي في الطاقة الكلية $153 = 119 - 85 + 187$. إذا كان حاصل هذه العملية ناتج عنها إنخفاض في قيمة الطاقة للمركب المتكون ولهذا فيكون الرباط الحادث هو رباط أيوني .

3 - الفرق في السالبية الكهربية لكل من (A) ، (B) :

من التصور السابق في (2) يمكن أن نقول أن الذرة (A) والذرة (B) الحاصل بينهما فرق كبير في السالبية الكهربية ولهذا يكون الحاصل بينهما تكوين رباط أيوني ، ففي الحقيقة يجب أن يكون الفرق 2 أو أكثر وهذا كاف وضروري لتكوين رباط أيوني بين كل من A ، B . ففي كلوريد الصوديوم نجد أن السالبية الكهربية لكل من الصوديوم والكلور هي 0.9 ، 3 علي التوالي . إذا يكون الفرق (3.0 - 0.9 = 2.1) ولذلك يكون بين كل الصوديوم والكلور رباط أيوني .

بعض الأمثلة علي المركبات الأيونية
كلوريد الصوديوم

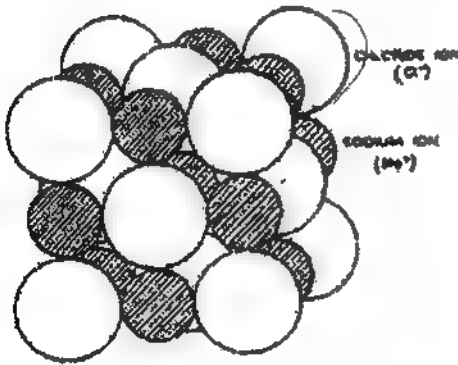
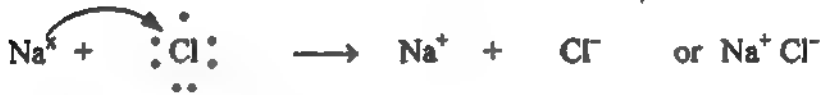
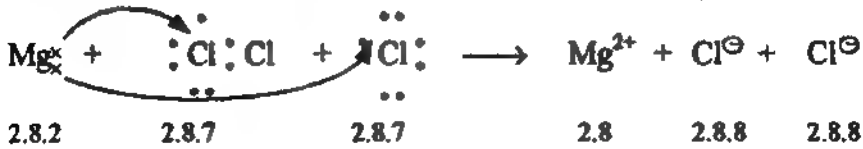


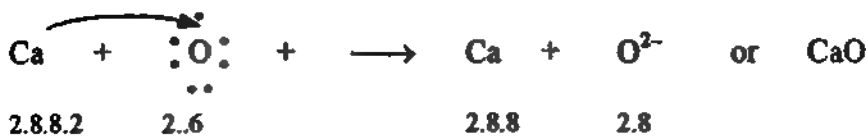
Fig. (2) Ionic crystal of sodium chloride

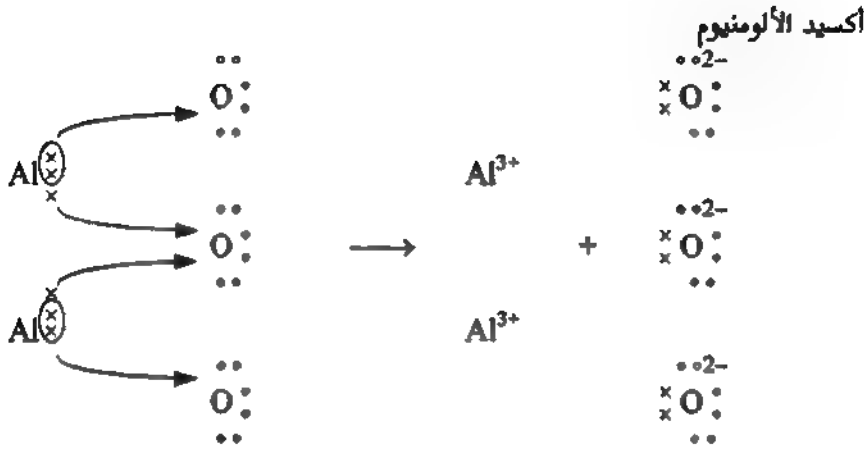
والمركبات الأيونية وجودها في الطبيعة علي هيئة بللورات . حيث التجاذب كل من (+) ، (-) مع بعضهما ثابتة في جميع الاتجاهات في حالة صلبة ، كل من الأيون الموجب والأيون السالب محاط بالمخالف له من الشحنة المقابلة في جميع الاتجاهات . كما في الشكل (3) .

كلوريد المغنسيوم



أكسيد الكالسيوم





الصفات العامة للمركبات الأيونية :

تتكون المركبات الأيونية من أيون موجب (كاتيون) وأنيون سالب بقوة جذب كهرواستاتيكية في أشكال بلورية وكل أيون يرتبط أو محاط بأيون آخر من جميع الاتجاهات مخالف معه في الشحنة وفي حالة منتظمة مما يفسر هذه الصفات الشائعة للمركبات الأيونية .

1 - وجوده في الطبيعة على الشكل البللوري (الصلب) عند درجات الحرارة العادية . حيث كما ذكرنا آنفا وجود الأيونات في حالة منتظمة ومواجهة ومحاط كل أيون بأيون آخر مخالف له في الشحنة وهذا سبب وجودها في صورتها الصلبة .

2 - لها درجة انصهار أو درجة غليان عالية . من المعلوم أن المركبات الأيونية يلزمها كمية من الحرارة عالية لكسر الرابطة بين الكاتيون الموجب والأنيون السالب بقوة جذب كهرواستاتيكية ولكي تغطي هذا التجاذب لكي تجعلها في حالة حرة توصلها إلى حالة الإسالة .

3 - المركبات الأيونية صلبة وسهلة الكسر : من البنود السابقة نلاحظ أن المواد الأيونية متبلرة وصلبة ولذلك سهلة الكسر ويرجع ذلك إلى قوى الجذب الناشئ بين الأيونات كما في الشكل (3) .

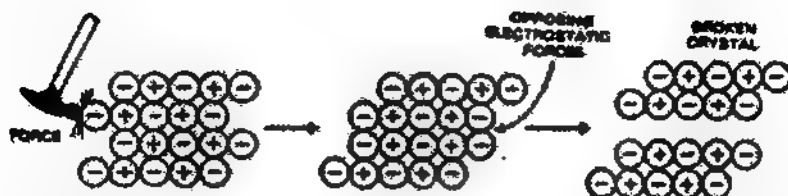


Fig. (3) : As force is applied to a layer, (+) and (-) ions are shifted so as to be exactly one over the other and the electrostatic repulsion between the like ions breaks the crystal.

المركبات الأيونية تذوب في الماء

4 - عندما تضع بللورة من كلوريد الصوديوم في الماء فإن جزيئات الماء القطبية تحيط بالكاتيون الموجب والأنيون السالب من البللورة الشبكية بعد ذلك يحدث الرباط الموجود . وهذا يدل أيضا على أن مثل هذه المركبات الأيونية لا تذوب في الذيبات الغير قطبية مثل البنزين . الطلويين ، الهكسان .

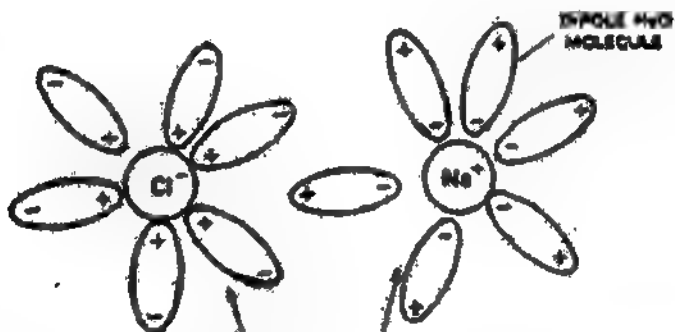


Fig (4) Solvation of NaCl in water

5 - صفة التوصيل الكهربائي : المركبات البللورية الأيونية في حد ذاتها ضعيفة التوصيل الكهربائي ، وهذا يرجع إلى الاتحاد الشديد بين الأيون الموجب والأيون السالب ووجوده في حالة صلبة ومتماسكة ، ولكن وجود هذا المركب الأيوني في الحالة المسائلة أو وجوده في الماء ، فإن الأيونات الموجبة والسالبة توجد في حالة حرة وتتحرك في كل الاتجاه أو تلف حول نفسها ، لذلك فإن المادة المنصهرة توصل التيار الكهربائي عند وضعها في خلية إلكتروليتيكية .

- 6 - لا توجد صفة الأزمنة للمركبات الأيونية . من المعلوم أن المادة الصلبة للمركبات الأيونية لا توجد إلا في صورة واحدة ، حيث يرجع ذلك إلى وجود ترتيب ثابت للأيونات ومتماكة في حالة البلورية وبالتالي لا يمكن أن تتحرك الأيونات في حالة حرة .
- 7 - سرعة تفاعلات المركبات الأيونية : تعطي المركبات الأيونية من حيث تفاعلاتها سرعة في التفاعلات ، حيث التفاعل يتم عن طريق الأيونات في المحلول .

Covalent bond

الرباط التساهمي

لم تشرح نظرية الانتقال الإلكتروني طريقة الرباط في الجزيئات مثل (H₂) ، (O₂) ، (Cl₂) وهكذا . وكذلك في الجزيئات العضوية التي لا يوجد فيها أيونات ، ولكن لويس اقترح أن الذرتين عند ارتباطهما لكونا جزئ فإن كلا منهما يصل إلى إمتلاء المدار الخارجي (2 ، 8) بواسطة الإشتراك الإلكتروني . وعلى العموم فلو تصورنا الذرة (A) والذرة (B) وكل منهما يحتوي المدار الخارجي على واحد إلكترون ، سبعة إلكترونات على الترتيب . وعند عملية التقارب بينهما فإن الذرة الأولى والثانية تشارك بالإلكترون ليصل في النهاية إكتمال المدار الخارجي لهما . ليكونا في المدار الخارجي لهما على 2 ، 8 على الترتيب .



وبلاحظ أن الاشارات الإلكترونية يمثل (-) خط بين كل منهما وهذا يصرف بالرباط التكافؤى رباط الزوج الإلكتروني . وفي الحقيقة أن كل من (A) ، (B) يتقاربا مع بعضهما بواسطة جذب الزوج الإلكتروني المشترك وفي نفس الوقت يحدث تنافر النواتين لكل منهما ، بحيث أن تكون قوة التجاذب بين الإلكترونات وقوة التنافر بين الأنوية متساوية لتجعلها متصلتين .

ويمكن تعريف الرباط التساهمي . قوة تجاذب بين ذرات ناشئة عن اشتراك زوج من الإلكترونات والمركبات الناتجة عنها تعرف بالمركبات التساهمية .

عوامل التكوين للمركبات التساهمية

1 - عدد إلكترونات التكافؤ . يجب أن يكون المدار الخارجي لكل منهما علي عدد 5 أو 6 أو 7 إلكترون تكافؤ (ماعد الإيدروجين حيث يحتوي على واحد) ، ولهذا فإن كلا منهما يتقاربا ويصلا إلي حالة الثبات الثماني بإشتراك عدد 2 ، 3 ، 1 زوج إلكتروني . والمجموعات التي تشير إلي هذه التركيبة هي (VA)،(VIA)،(VIIA) علي التوالي .

2 - التساوي في السالبية الكهربية : لو أن الذرة (A) متساوية في السالبية الكهربية للذرة (B) فإنه لا يحدث إنتقال من A الي B أو من B الي A ، ولهذا يحدث اشتراك بين الذرات بواسطة الإلكترونات وهذا يمكن حدوثه لو أن كلا منهما نفس العنصر .

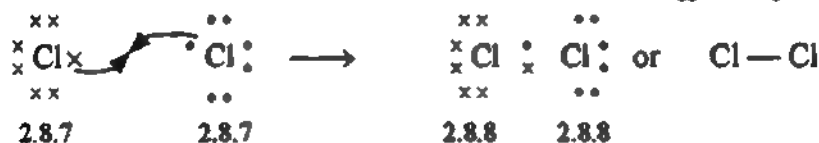
3 - التساوي في الإشتراك الإلكتروني . كلا من الذرة (A) ، يجب أن يكونا متساويين أو على الأقل في الملل الإلكتروني ، ولهذا فإن الجذب بينهما بواسطة رباط زوج الإلكترونات متساويا . وينتج عن التساوي في الملل الإلكتروني وفي الإلكترونات رباط غير قطبي تساهمي .

بعض الأمثلة للمركبات التساهمية :

1 - تكوين الإيدروجين (H_2)



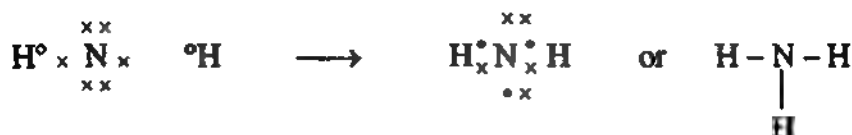
2 - تكوين الكلور (Cl_2)



3 - تكوين الماء :



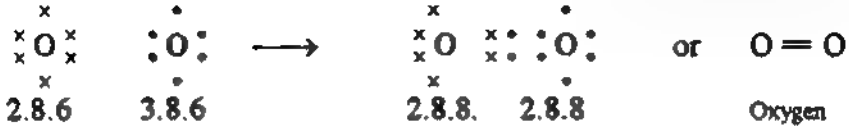
4 - النشأ :



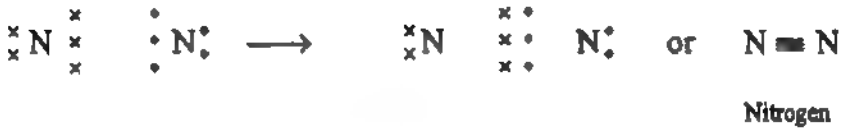
(1) النظرية الذرية

بعض الأمثلة للمركبات التساهمية :

1 - تكوين الأكسجين :



2 - تكوين النيتروجين :



صفات المركبات التساهمية :

- 1 - تكون أشكال مختلفة إما غازية ، سائلة ، أو صلبة .
- 2 - لها درجة إنصهار منخفضة ، وهذا يرجع إلى تكوين الجزيئات ببعضها البعض تكون ضعيفة وذلك في الحالات الصلبة . وكذلك في الحالات السائلة أو الغازية .
- 3 - تتكسر بسهولة وليست صلبة . كما ذكر سابقا في واحد أنها توجد قوى ضعيفة لربط الجزيئات في الحالات الصلبة . وبهذا فإن سطح الجزيئات ينزلق على السطح الآخر بسهولة بالعكس من الحالة الأيونية .
- 4 - يذوب في المذيبات غير القطبية . فهي على العموم المركبات التساهمية تذوب في المذيبات الغير قطبية مثل البنزين ، إثير . حيث أن الطاقة الكينائية الحركية لجزيئات المذيب من السهل أن تغلب على القوى بين الجزيئات الضعيفة . علما بأن هذه المركبات لا تذوب في الماء (قطبي) . علما أيضا بأن بعض من هذه المركبات تذوب في الماء مثل (الكحولات ، الأمينات) وهذا يرجع إلى وجود الرابطة الأيدروجينية.
- 5 - لا توصل التيار الكهربائي . حيث عند إذابتها في الماء لا تعطي أيونات حاملة للشحنة موجبة أو سالبة .
- 6 - تأخذ أشكال الأزمرة . الأرمطة التساهمية غير مرنة وتكون في إتجاه واحد . حيث أن الذرات عند ارتباطها تشترك بالإلكترونات المزدوجة وليست بقوة كهربية خطية . وهذا يفسر على أن عملية التوزيع تأخذ عدة اختلافات ولهذا فإن المركبات التساهمية تكتسب مجسمات أيزومرية .
- 7 - تتفاعل بالجزيئات : ولهذا فإن تفاعلاتها تكون بطيئة . كما في المركبات الأيونية .

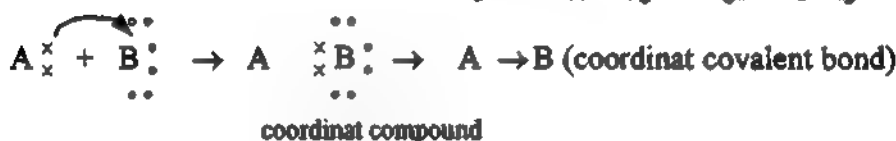
Co-ordinate covalent bond

الرباط التناسقي التساهمي

في المركبات التساهمية ، كل ذرة من الذرات تساهم بواحد إلكترون ليكونا زوج مشترك . وفي بعض الأحيان يتكون الرباط التساهمي من زوج من الإلكترونات ، من ذرة واحدة فقط أي إشتراك ذرة واحدة دون الأخرى . مثل هذه الأريطة المكونة يسمى بالرباط التناسقي التساهمي رابطة مزعومة Dative bond .

وتعرف الرابطة التناسقية بأنها التي تتكون من زوج من الإلكترونات صادرة من ذرة واحدة فقط دون الأخرى .

ويمكن تفسير هذه الرابطة بهذا الشكل :

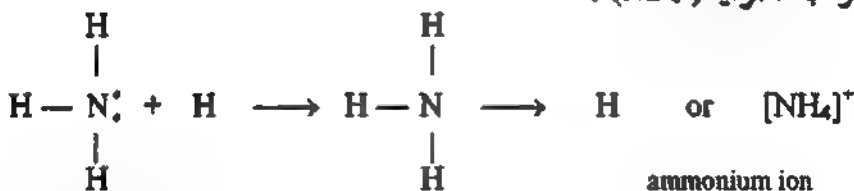


نلاحظ أن الذرة (A) تشير بأنها معطية والذرة (B) بأنها مكتسبة . وفي النهاية يتكون سهم صادر من A في اتجاه B .

والجزئ أو الأيون الذي تعطي إلكترونات أو المحتوية علي ذرات عاطية لتكوين رابطة تسمى بالرابطة التناسقية التساهمية .

بعض الأمثلة على المركبات التناسقية الأيونية

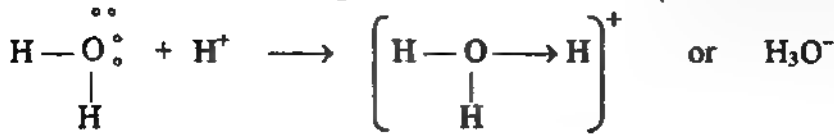
• مركب الأمونيا (NH₃) :



في هذا الجزئ نلاحظ أن ذرة النتروجين مرتبطة بثلاثة ذرات من الأيدروجين ومع ذلك يوجد على ذرة النتروجين زوج من الإلكترونات الحرة غير مشتركة . بينما أيون (H⁺) مجهز بواسطة الحمض لا يحمل أي إلكترونات لشارك بها .

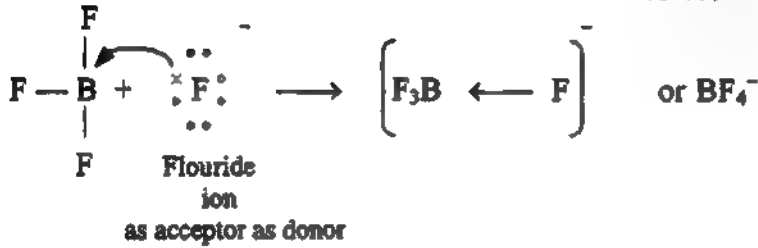
ولهذا يكتسب الزوج الإلكتروني المحملة على النتروجين . لذا جزئ النشادر (NH₃) تشير على أنها مصدر تلك الإلكترونات المشتركة في الرباط لتكوين الأمونيوم .

- تكون الهيدرونيوم (H_3O^+) : يمكن تمثيله كما في شكل لويس

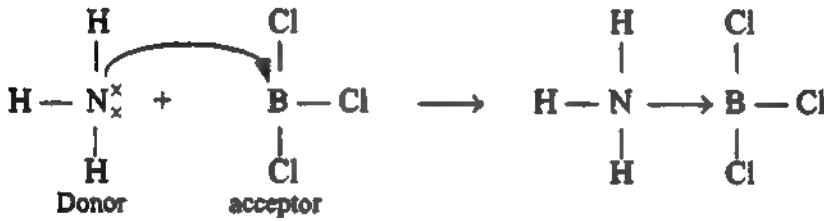


وسابقا على ما سبق يمكن شرح تكوين الهيدرونيوم .

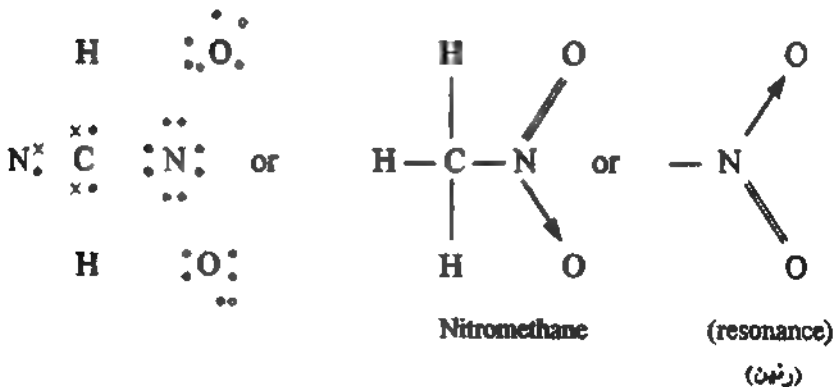
- تكون أيون الفلوروبورات (BF_4^-) :



- إضافة مركب الأمونيا إلى ثلاثي كلوريد البورون :

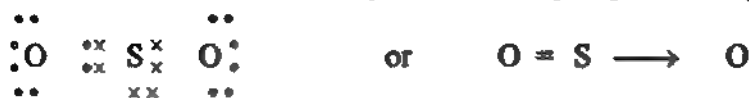


- مركب نتروميثان :

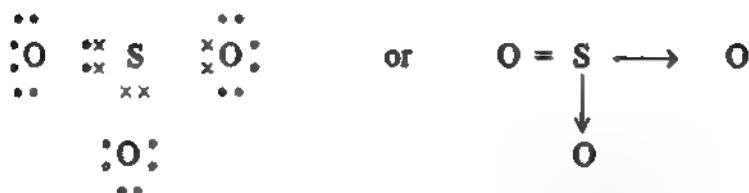


(1) النظرية الذرية

- مركب ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت:

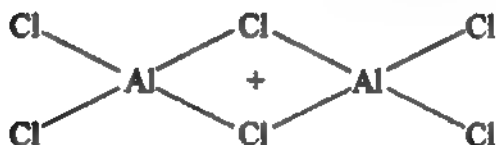


Sulphur dioxide

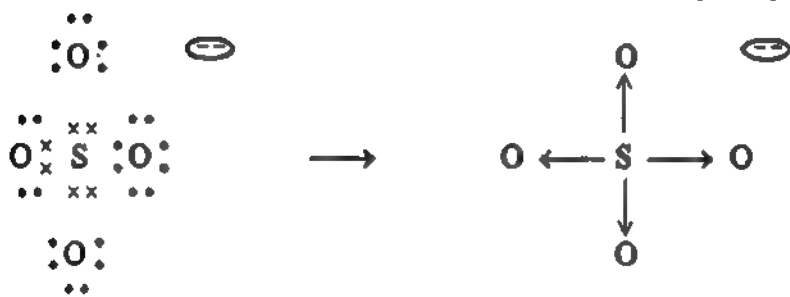


Sulphate trioxide

- مركب كلوريد الألومنيوم يمكن تمثيله على هذه الصورة :

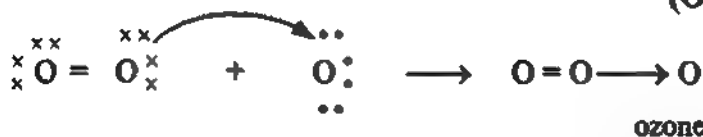


- مجموعة أيون الكبريتات SO_4^{--} :



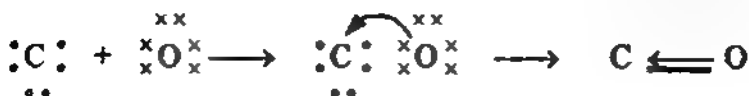
Sulphate ion

- الأوزون (O_3)



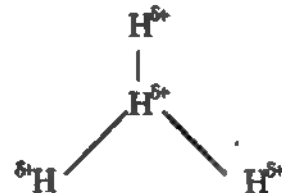
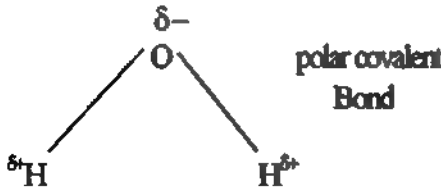
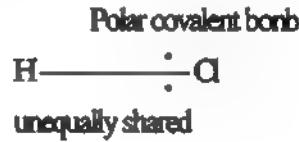
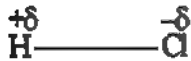
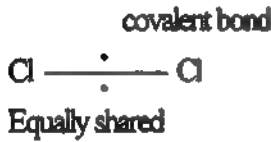
ozone

- مركب أحادي أكسيد الكربون



الأربطة التساهمية القطبية

في جزيئات الأيدروجين (H_2) أو الكلور (Cl_2) . إثنين من الإلكترونات كل منهما يكونان رابطة تساهمية متساويان متماثلان النواة . لذلك فإن موقع الإلكترونين على الرابطة بينهما في مسافة متساوية من مركز النواة غالبا بينهما بشحنات موجبة (+) وسالبة (-) ، وهذا يعني أن الذرتين متعادلتين . مثل هذه الأربطة تكون رابطة تساهمية غير قطبية . وعلى أي حال . لو تصورنا وجود ذرتين مختلفتي متصلتين ببعضهما برابطة تساهمية كما في مركب (HCl) مثلا . فإننا نلاحظ الزوج الإلكترونات غير متساوي في الاشتراك . وهذا يعني أن زيادة التجاذب في ذرة الكلور عن ذرة الأيدروجين . لذلك نجد أن زوج الإلكترونات في إتجاه ذرة الكلور ، ويمكن وضع علامة شحنة موجبة جزئية علي الأيدروجين وأخرى شحنة سالبة جزئية على الكلور . وتسمى برابطة قطبية تساهمية . ومن أمثلتها تكوين الماء وهو مذيب قطبي والأمونيا NH_3 . كما في :



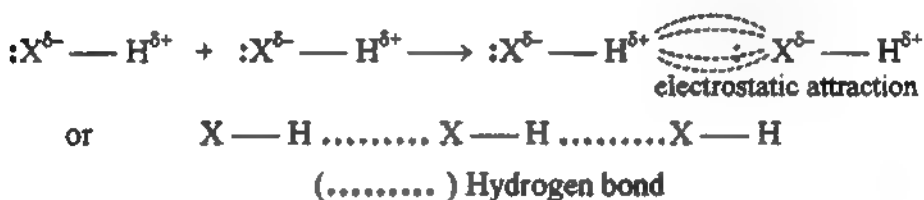
Hydrogen bond

الرباط الأيدروجيني

عند ارتباط الأيدروجين (H) بذرة ذات سالبية كهربية عالية (X) مثل الأكسجين (O) ، النتروجين (N) ، الفلور (F) . فإن إلكترونات الإشتراك تتجاذب ناحية (X) ، وينتج عند ذلك ظاهرة قطبية قوية كما في الشكل التالي :



ويحدث عند ذلك وجود تجاذب كهروستاتيكي قوي علي زوج الإلكترونات المحاطة بالذرة (X) ولهذا .



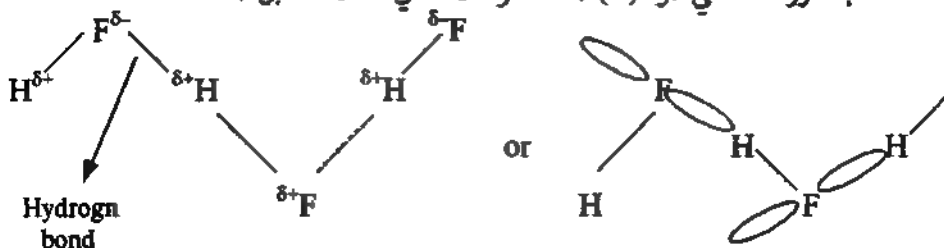
ويمكن أن نلاحظ الآتي :

1 - كلا من الأكسجين ، النتروجين ، الكلور لهم سالبية كهربية عالية وحجم ذري صغير وبالتالي لهم القدرة لتكوين رباط ايدروجيني .

2 - الرباط الأيدروجيني يعتبر طويل إلا أنه ضعيف وأخف من الرباط التساهمي . كما أنه قيمة مقدار الطاقة له أقل من 10 ك سعر حراري مع الفرق في الرباط التساهمي 120 ك سعر حراري .

3 - الرباط الأيدروجيني يمكن حدوثه لمعطي سلسلة طويلة كما في المثال السابق ، وكما في تكوينه في الماء .

4 - يشبه الي حد كبير للرباط التساهمي حيث يمطي متجه واحد لأنه في الحقيقة يرجع إلي أن الرباط الأيدروجيني يحدث خلال المدار P الذي يحتوي علي زوج من الإلكترونات علي ذرة (X) . كما هو ملاحظ في المثال السابق .



Hydrogen bond

صفات الرابطة الأيدروجينية

1 - درجة حرارة غليان وانصهار عالية غير عادية . يرجع ذلك إلى زيادة للطاقة اللازمة أولاً لفصل الجزيئات عن بعضها (كسر الرابطة الأيدروجينية) لتحويلها إلى الحالة الغازية أو الحالة السائلة . لذلك نجد أن هيدريد كل من (NH_3) , (H_2O) , (HF) لهم درجة حرارة غليان عالية بالمقارنة بهيدريد نفس المجموعة حيث لا يكون رباط أيدروجيني .

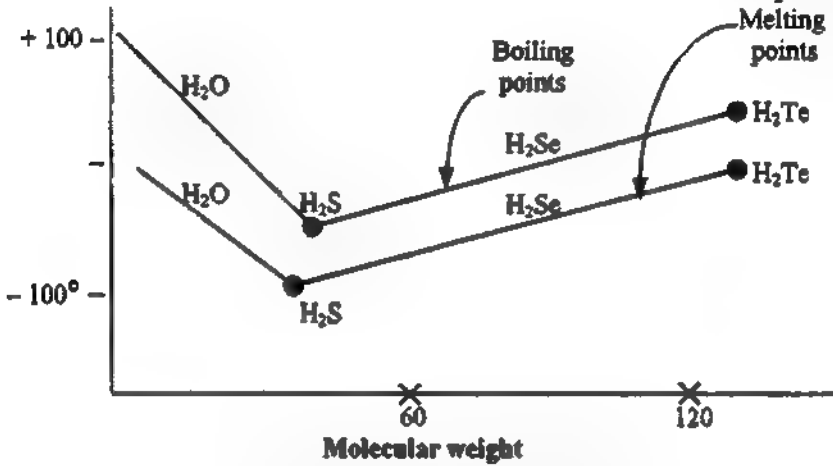
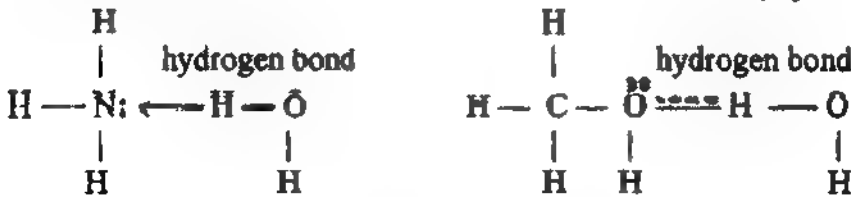
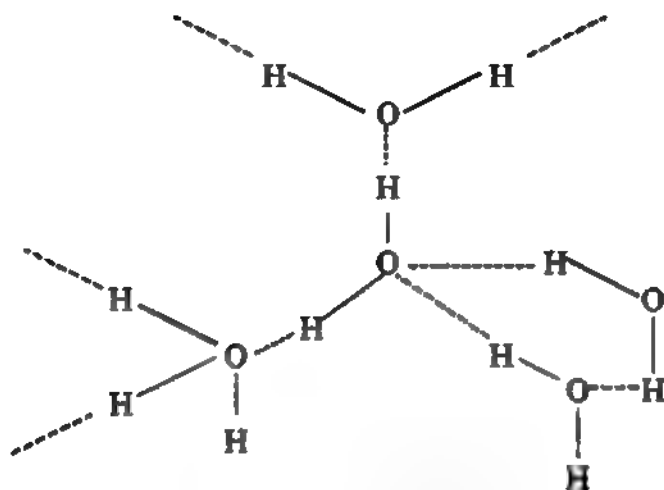


Fig. (5) Boiling and melting point curves

2 - إذابة عالية تامة لبعض المركبات التساهمية : مركبات مثل الميثانول والإيثانول والنشادر تذوب في الماء إذابة غير عادية ، وذلك يرجع إلى وجود الرابطة الأيدروجينية الناتج بعد الإذابة .



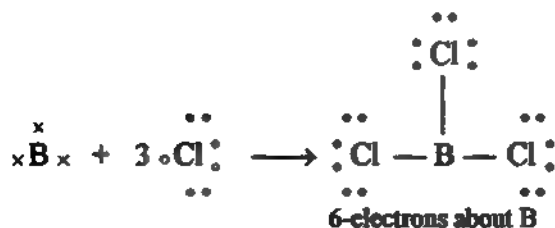
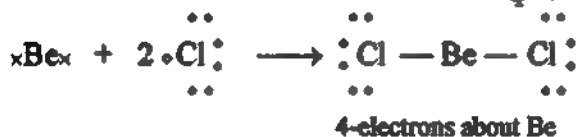
3 - يأخذ شكل البلورة الشبكية للثلاث محاور . كما هو منصوص : الرباط الأيدروجيني يكون متجه ويمتصم بشدة ليكون الاتجاهات الثلاثة للبلورة الشبكية . مثال ذلك الثلج . فإن جزيئات الماء (H_2O) تلتصق مع بعضها مكونة الشكل الرباعي وبأخذ الشكل البلوري الشبكي مثل الماس . لأن هذا يرجع إلى أن ذرة الأكسجين في الماء تربط إثنين من الرباط التساهمي لتكوين إثنين من الأيدروجين . كما في الشكل (6) .



Structure of ice.

لذلك نجد وجود فراغ في الشكل البللوري للثلج مما يؤدي إلى زيادة في الحجم .
خروج عن قاعدة الثماني : معظم المركبات تخضع للترتيب الإلكتروني والتركيب الإلكتروني لتصل إلى حالة من الثبات (قاعدة الثماني) وهذا هو المعتقد . ولكن يوجد بعض المركبات تخرج عن هذه القاعدة ولا تأخذ الشكل التركيبي لقاعدة الثماني . ذرات مثل هذه الجزيئات يكون العدد الخارجي فيها إما أقل أو أكثر من الثماني (الثمانية) . بعض الأمثلة المهمة هي :

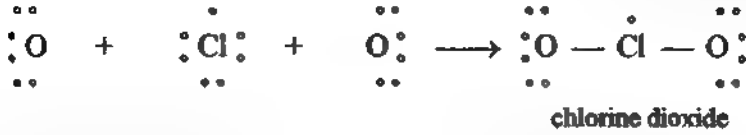
1 - أربعة أو ستة إلكترونات : الجزء الثابت لكلوريد البريليوم يحتوي على أربعة إلكترونات في المدار الخارجي .



وهذا يدل على أن كلوريد البريليوم وثلاثي كلوريد البورون مركبات ناقصة الإلكترون .

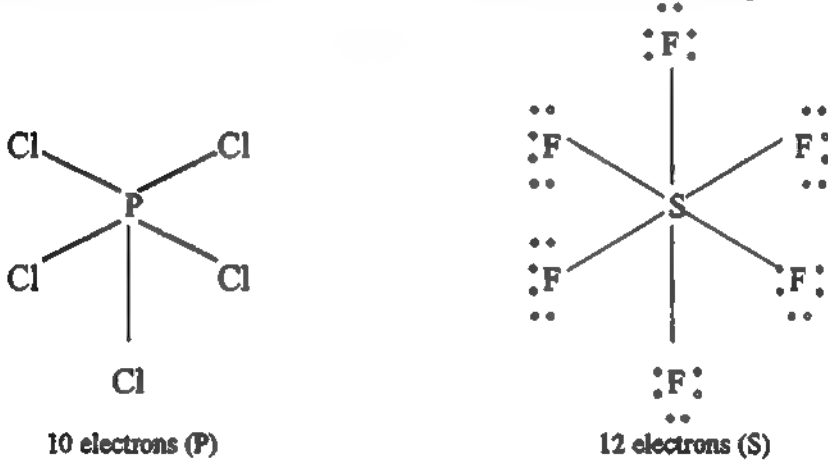
2 - سبعة إلكترونات : يوجد بعض المركبات ثابتة نسبيا حيث أن المركز يحتوي

على سبعة إلكترون في المدار التكافؤ لها مثال ذلك



3 - عشرة أو أكثر من الإلكترونات : العناصر غير الفلزية للدورات الثالثة والرابعة

. يمكن أن تتفاعل مع العناصر ذات السالبة الكهربائية لتعطي تركيبات ويكون المركز لها يحتوي على 10 أو 12 أو أكثر من الإلكترونات مثل هذه الأمثلة الآتية :



تركيبات قياسية (تتبع قاعدة الثمانية) :

في العناصر (C), (N), (O), (F). تتبع بقية قاعدة الثمانية لأن المدار P يحتوي فقط على 4 مدار فقط (واحد للمدار (S) وثلاثة للمدار (P) وهكذا الباقي العناصر حسب التركيب الإلكتروني لهم .

تكايفات متغيرة : بعض من العناصر يمكن أن تأخذ تكافؤات ثنائية أو أكثر في مركباتها . ومن أمثلة ذلك عناصر المجموعة الإنتقالية . كما في الجدول (2) يكون التركيب الإلكتروني لها .

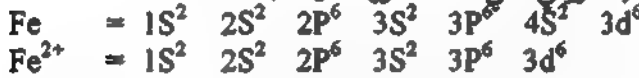
(1) النظرية الذرية

Table (2) Electronic structure of the two outermost shells of some transition metals

Se	3d ¹	4S ²	Ag	4d ¹⁰	5S ¹
Cr	3d ⁵	4S ¹	La	5d ¹	6S ²
Mn	3d ⁵	4S ²	Os	5d ⁶	6S ²
Fe	3d ⁶	4S ²	Ir	5d ⁷	6S ²
Co	3d ⁷	4S ²	Pt	5d ⁹	6S ²
Cu	3d ¹⁰	4S ¹	Au	5d ¹⁰	6S ¹

معظم عناصر الإنتقالية تحتوي علي أكثر من مدار خارجي (واحد أو اثنين) ولهذا يمكن أن يكون أحادي أو ثنائي التكافؤ (مكونا أيون موجب) . مثال ذلك النحاس يمكن أن يكون علي هذه الصورة Cu^2 & Cu^{+1} وكذلك الحديد Fe^{+3} , Fe^{+2} .

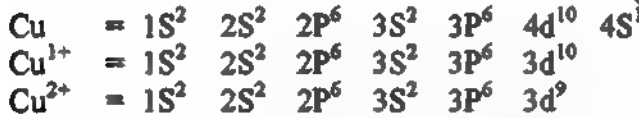
ويكون التركيب الإلكتروني علي هذه الصورة لكل منها :



حيث الحديد يفقد (2) إلكترون من المدار (4S)



في حالة النحاس



ولهذا نجد أن المدار (d) الواقع في أي وقت يمكن أن يكون رباط .

الطاقة الشبكية :

الطاقة الشبكية : هو التغير في الإنثالبي المصاحب لتكثيف الغازات الموجبة والسالبة الي الحالة البلورية . فمثلا الطاقة البلورية لكلوريد الصوديوم هي -788 kg mol^{-1} .



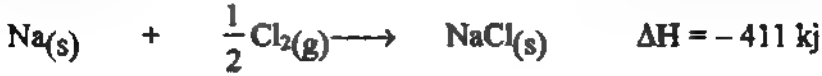
هذه الطاقة المستنبطة من تلك العمليات وهي الطاقة البلورية تعتبر طاقة سالبة ، وعليه فإن كمية الطاقة اللازمة لفصل أيونات البلورة تعتبر طاقة بقيمة موجبة .



وأول من تناول مثل هذه العمليات باستخدام الطرق التحليلية هو بورن وهابر (Max Born and Fritz Habber 1916) باستخدام حلقة مبنية علي قانون هيلمس ،

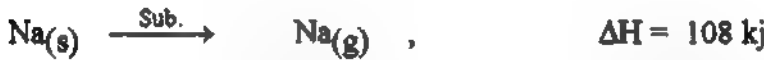
(1) النظرية الذرية

والذي ينص علي أن التغير في الإنثالبي لأي تفاعل كيميائي ثابت . والتفسير في الإنثالبي لتحضير واحد مول من كلوريد الصوديوم من Na(s) , $\text{Cl}_2(\text{g})$, يعرف بإنثالبي التكوين .



ولما أن نتخيل أنه عند تحضير واحد مول من كلوريد الصوديوم الصلب من معدن الصوديوم الصلب والكلور الغاز بواسطة هذه الخطوات ، فيكون مجموع الطاقة الكلية للإنثالبي ΔH لهذه الخطوات يجب ان يكون ثابت أو متساوية طبقا لقانون هيس ، طاقة التكوين لكلوريد الصوديوم الصلب : (ΔH) لتكوين هذه أحادية الخطوات ، هذه الخطوات تكون السلسلة الآتية :-

1 - الخطوة الأولى : معدن الصوديوم : يتحول إلى غاز (تسامي) بقيمة طاقة قدرها 108 kJ .



2 - الخطوة الثانية : يفتكك غاز الكلور (Cl_2) إلى واحد مول من الغاز الذري بطاقة قدرها 122 kJ . وهي طاقة ممتصة ، وتعرف بطاقة كسر الرباط



3 - الخطوة الثالثة : يتحول الصوديوم إلى أيون . وتعتبر هذه الطاقة بطاقة التأين الأولية .



4 - الخطوة الرابعة: تحول غاز الكلور الذري الي أيون كلوريد ، وذلك بإضافة الكترون ، وتعرف هذه الطاقة بالميل اليكتروني وهي طاقة صاعدة .



وتعتبر الخطوة الأخيرة لهذه العمليات وهي عملية التكثيف مع بعضها لتعطي شبكة بللورية . وهي أيضا طاقة صاعدة



(1) النظرية الذرية

وبحساب كمية الطاقات الكلية لعملية التكوين البلورية لكلوريد الصوديوم . وهي علمية جمع جبري .

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_{\text{ea}} + \Delta H_{\text{ls}}$$

$$= 108 + 122 + 468 - 349 - 788 = -411 \text{ kJ}$$

إحسب الطاقة الشبكية لكلوريد النحاس ، إذا علم أن طاقة التسامي للنحاس 150 kJ ، وطاقة التأين الأولى له 788 - kJ ، الطاقة الثانية 1450 kJ . وطاقة التفكك للكlor 243 kJ ، وأول تأين الكبروني 349 - kJ ، وطاقة التكوين الكلية لمركب كلوريد النحاس الحرارية الإنثالبي . 642 - kJ .

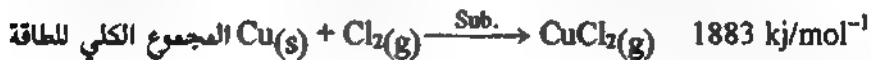
الحل

ملاحظة من التفاعل المقترح للتكوين وهي :



ومن التسلسل الطبيعي للمسألة

طاقة تسامي	$\text{Cu(s)} \xrightarrow{\text{Sub.}} \text{Cu(g)}$	150 kJ/mol
طاقة تأين أول	$\text{Cu(g)} \xrightarrow{\text{i.e.}} \text{Cu}^+(\text{g})$	738 kJ/mol
طاقة تأين ثان	$\text{Cu}^+(\text{g}) \xrightarrow{\text{i.e.}} \text{Cu}^{++}(\text{g})$	1750 kJ/mol
طاقة تفكك	$\text{Cl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{d.e.}} 2\text{Cl(g)}$	243 kJ/mol
طاقة ميسل	$2\text{Cl} + \text{e} \xrightarrow{\text{ea.}} 2\text{Cl}^-(\text{g})$	$2 \times -349 \text{ kJ/mol}$



القيمة الكلية للإنثالبي ΔH ، يجب أن تكون مساوية لتكوين المركب الصلب

$\text{CuCl}_2(\text{s})$ ولهذا :-

$$1883 + \Delta H_{\text{(l.e)}} = -642 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\therefore \Delta H_{\text{(l.e)}} = -2525 \quad \text{kJ/mol}$$

أنصاف الأقطار :-

أنصاف الأقطار هي المسافة بين مركزي أيونين ملاصقين في البلورة ، وعملية مقياس تلك المسافات تخضع لأجهزة طيف دقيقة مثل أشعة اكس . وعلي العموم قياس البللورة هو عبارة عن مجموع الكاتيون والأنيون لأنصاف أقطارها ، وأما عملية إيجاد أنصاف أقطار كل منهما على حدة عملية شاقة ، فمثلا أصغر الكاتيونات مثل الليثيوم وأنيون كبير وذلك لدراسته مثل يوديد الليثيوم . فتكون المسافة بين أنيون اليود الذي يعتبر فقط ملاصق لأيون الليثيوم ، فيكون قطر اليود (I^-) مقسوما علي اثنين ولإيجاد نصف القطر كما يلي :

$$\text{radius } I^- = 432/2 = 216 \text{ pm}$$

وأما بالنسبة لتعيين نصف قطر أنيون اليود ، فيكون نصف القطر الأنوني يمكن تعيينه . فلو عينا المسافة بين مركزي أيون البوتاسيوم واليود (I^-) وعليه يمكن حساب قطر (K^+) وبالتالي بطرح نصف قطر (I^-) من (K^+) وهي .

$$d = \text{radius } K^+ + \text{radius } I^-$$

$$349 \text{ pm} = K^+ + 216 \text{ pm}$$

$$\text{rad. } K^+ = 133 \text{ pm}$$

ملاحظة : دائما وأبدا أنصاف أقطار الأيونات الموجبة أقل منها في الحالة الذرية

فمثلا $K = 203 \text{ pm}$, $K^+ = 133 \text{ pm}$. كما هو ملاحظ في الحديد

$$\text{rad. Fe} = 117 \text{ pm} , \text{ rad } Fe^{++} = 75 \text{ pm} \text{ and } Fe^{+++} = 60 \text{ pm}$$

من دراستك السابقة أذكر الرابطة الأكثر قطبية للتركيبات الآتية $N-O$ أو $C-O$ ،

$S-F$ أول $O-F$.

الحل :-

بالنسبة للرابطة بين $N-O$ = سالبة (O) - سالبة N

$$= 3.4_{(O)} - 3.0_{(N)} = 0.4$$

وكذلك بالنسبة للرابطة بين $C-O$

$$= 3.4_{(O)} - 2.6_{(C)} = 0.8$$

فكما هو ملاحظ أن السالبية الكهربائية تزداد في الجدول الدوري من اليمين الي اليسار

وعليه فإن السالبية الكهربائية تتناقص طبقا للتسلسل التالي $[C < N < O]$ وعليه فإن

الرابطة ($C-O$) هي الأكثر قطبية كما تري من القيمة (0.4) (0.8) .

بالنسبة (b) ، الفرق في السالبية الكهربائية هو :

(1) النظرية الذرية

$$S - F \text{ bond} = 4_{(F)} - 2.6_{(S)} = 1.4$$

$$O - F \text{ bond} = 4_{(F)} - 3.4_{(S)} = 0.6$$

وبالتالي فإن (S - F) هو الأكثر قطبية .

ماذا تعرف عن تركيبة لويس ؟

الأمثلة الآتية توضح كيفية رسم تركيبة لويس . فبالنسبة لرسم تركيبة لويس لأيون الكلورات ، حيث أن ذرة الكلور في المركز والأكسوجينات الثلاث المرتبطة بالكلور .

الحل —

ولحل مثل ذلك توجد العدد الكلي لإلكترونات التكافؤ المزدودة لكل الذرات في

التركيب . والعدد الكلي لإلكترونات التكافؤ في ClO_3^- هو : الخطوة الأولى :

7	From	Cl	atom
18	From	3(O)	atoms
1	From	the ionic	charge
<hr/>			
26			

• إحسب عدد الإلكترونات المطلوبة لإعطاء إثنين من الإلكترون لكل ذرة هيدروجين

كل علي إنفراد وثمان الكترونات لكل الذرات الأخرى كل علي حدة ، حيث لا يوجد هيدروجين في أيون الكلورات

الحل —

عدد الإلكترونات (e^-) لكل الذرات علي حدة : الخطوة الثانية

$$= 2 \text{ (عدد ذرات الأيدروجين) } + 8 \text{ (عدد الذرات الأخرى)}$$

$$32 = 8 \times 4 + 2 \times \text{zero}$$

الخطوة الثالثة

عدد الأربطة (e^-)

$$32 - 26 = 6 \text{ (عدد } e^- \text{ لكل ذرة علي حدة - العدد الكلي } e^-)$$

الخطوة الرابعة

عدد الإلكترونات الزوجية المستخدمة هي :

$$e^- \text{ الأربطة المزدوجة} = 6 \div 2 = 3$$

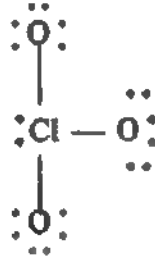
الخطوة الخامسة

من العدد الكلي للالكترونات في الخطوة واحد ، يطرح عدد الكترونات الرباط خطوة (3) ، لتعطي عدد الالكترونات الغير مشتركة ثم نرسم الكترونات الثمان لكل ذرة غير الأيدروجين وذلك علي النحو التالي :

عدد الالكترونات (e^-) الغير مساهمة = عدد الكلي (e^-) .

عدد الالكترونات (e^-) الغير مساهمة = عدد الكلي (e^-) - عدد الأريطة (e^-)
 $= 26 - 6 = 20$

$6 = 32 - 26$ (عدد e^- لكل ذرة علي حدة - العدد الكلي e^-)

الخطوة السابعة

إشارة الي الشحنات الشكلية للذرات المناسبة للشكل الكلور المحمل هو :

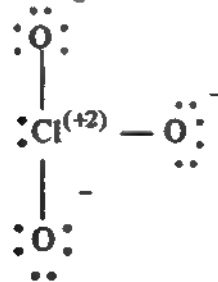
الشكل الذري المحمل = عدد التكافؤ (e^-) - $\frac{1}{2}$ (عدد المساهم e^-) - عدد الغير مساهم (e^-) .

$$7 - \frac{1}{2} (8 - 2) - 2 = (2)$$

الشكل المحمل لكل ذرة اكسوجين

$$= 6 - 1 - 6 = -1$$

ويعتبر الشكل الكلي للمركب هو :



(1) النظرية الذرية

• ارسم تركيبة لويس لجزيئ ثاني اكسيد الكبريت (SO_2) - ملاحظة الجزيئ زاوي الشكل وذرات الاكسوجين مرتبطة بالذرة (S) المركزية
الحلـ

1 - عدد ذرات التكافؤ الالكترونية في الجزيئ هي :

$$\begin{array}{ll} 6 & \text{From (S) atoms} \\ 12 & \text{From (O) atoms} \end{array}$$

2 - عدد (e^-) للذرات المستقلة :

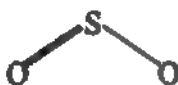
$$\begin{aligned} &= 2 \text{ (عدد ذرات الأيدروجين)} - 8 \text{ (عدد الذرات الأخرى)} \\ &= 2(O) + 8(3) = 24 \end{aligned}$$

3 - عدد الاربطة (e^-)

$$= 24 - 18 = 6$$

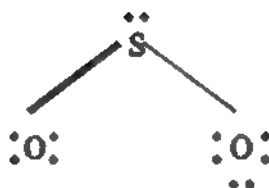
$$\begin{aligned} 4 - \text{عدد } (e^-) \text{ الاربطة الزوجية} &= \text{عدد الاربطة } (e^-) \text{ مقسومة علي اثنين} \\ &= 6 \div 2 = 3 \end{aligned}$$

5 - التركيبة



6 - عدد الالكترونات الغير مساهمة

$$\begin{aligned} &= \text{عدد الاربطة } e^- - \text{العدد الكلي } e^- \\ &= 18 - 6 = 12 \end{aligned}$$



7 - شكل الشحنات = عدد التكافؤ $e^- - \frac{1}{2}$ (العدد المساهم e^-) - العدد الغير

مساهم (e^-) .

$$= 6 - 3 - 2 = 1$$

وبالنسبة لذرة الأكسوجين اليسار

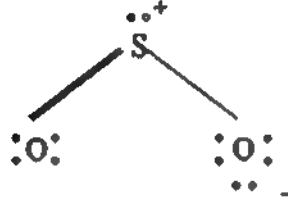
$$= 6 - 2 - 4 = 0$$

(1) النظرية الذرية

وبالنسبة لذرة الأكسجين اليمين

$$= 6 - 1 - 6 = -1$$

ويكون الشكل النهائي هو :



• ارسم تركيب لويس لحمض النتريك HNO_3
الحلـ

1 - عدد الكترولونات التكافؤ في الجزئ هي :

- 1 From the (H) atom
- 5 From the (N) atom
- 18 From the (O) atoms

2 - عدد (e^-) للذرات المستقلة :

$$= 2 \text{ (عدد ذرات H)} - 8 \text{ (عدد الذرات الأخرى)}$$

$$= 2(1) + 8(4) = 34$$

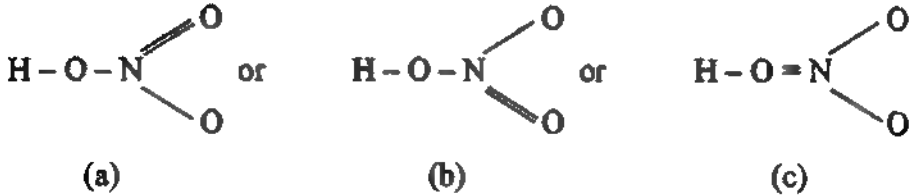
3 - عدد الاربطة (e^-) (العدد الكلي) - [عدد (e^-) للذرات المستقلة]

$$= 34 - 24 = 10$$

4 - عدد (e^-) الأربطة الزوجية = عدد الاربطة (e^-) مقسومة على 2

$$= 10 \div 2 = 5$$

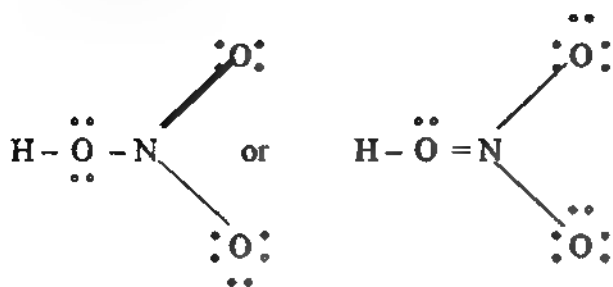
5 - يلاحظ أن الجزئ يحتوي على خمسة أربطة بهذا الشكل



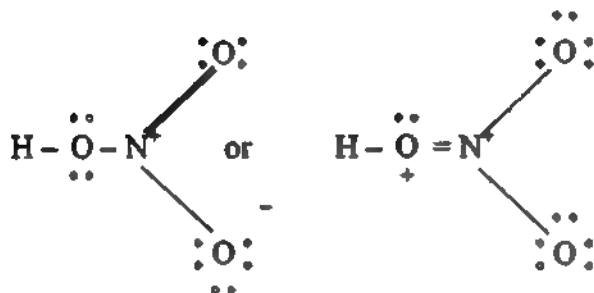
6 - عدد الالكترولونات الغير مساهمة e^- عدد الكلي e^- - العدد الأربطة e^-

$$= 24 - 10 = 14$$

(1) النظرية الذرية



7 - الشكل الأخير للشحنات هو :



• كم عدد البروتونات والنيوترونات والالكترونات الموجودة في النحاس Cu_{29}^{63} .

الحل

العدد الذري (29) يدل علي عدد البروتونات الموجودة في النواة يقابلها (29) الكترون في المدار الخارجي ، عدد النيوترونات المتبقية من العدد الكلي الكتلي (63) والعدد الذري يمكن حساب النيوترونات كما يلي:

$$= 63 - 29 = 34$$

• ماهو شكل البوتاسيوم الذي يحتوي علي 19 بروتون ، (22) نيوترون ، 19 الكترون ؟ .

الحل

$$A = \text{No.P} + \text{No. N}$$

$$= 19 + 22 = 41$$

الشكل هو K_{19}^{41} .

• ماهو تركيب كل من $a = \text{Al}_{13}^{(+3)27}$ (III) ، $b = \text{S}_{16}^{(2)32}$ (II)

الحل

$$a - \text{No of P} = Z = 13$$

$$\text{No of N} = A - Z = 27 - 13 = 14$$

(1) النظرية الذرية

وعدد الالكترونات المتبقية هي :

$$13 - 3 = 10$$

$$b - \text{No. of } P = Z = 16$$

$$\text{No. of } N = A - Z = 32 - 16 = 16$$

عدد الالكترونات المتبقية هي :

$$= 16 - (-2) = 18$$

• ماهو الشكل العام للفلور (F) الذي يحتوي علي (9) بروتون ، 10 بروتونات في النواة ، 10 الكترونات خارج النواة ، وكذلك بالنسبة لأيون الحديد الذي يحتوي علي (26) بروتون ، 30 - نهوترون 24 الكترون خارج النواة .

الحلـ

بالنسبة (F) .

عدد البروتونات (9) $Z = 9$

$$A = \text{No. } P + \text{No. } N = 10 + 9 = 19$$

إذا الأيون يحتوي علي زيادة الكترونية تقدر بواحد الكترون وهي 10 مقابل 9 إذا الشحنة (-1) وعليه

$$\text{charge of ion} = \text{Total charge of } (P) + \text{total charge of } e^-$$

$$= 9 + (-10) = -1$$

ويكون الشكل العام لأيون الفلور هو $F_{9(-1)}^{10}$.

وبالنسبة للحديد

$$Z = 26$$

$$A = \text{No } P + \text{no. } N = 26 + 30 = 56$$

إذا الأيون يحتوي علي إثنين زيادة من البروتونات 26 مقابل 24 (+2)

$$\text{charge} = \text{total no. } P + \text{total no. } e$$

$$= 26 + (-24) = +2$$

ويكون الشكل العام لأيون الحديد هو الحديدوز $Fe_{26}^{+2(56)} (II)$.

• اكتب الرمز لكلا عنصرا الفضة (النظائري أحدهما له (60) نهوترون والآخر (62)

نهوترون .

الحلـ

(1) النظرية الذرية

كلا النظيرين يأخذ 47 بروتون ، إذا العدد الذري 47 والكتلة لكل منهما يمكن تعيينها وذلك بإضافة عدد البروتونات وعدد النيوترونات

$$\begin{aligned} A &= \text{No. P} + \text{no. N} \\ 47 + 60 &= 107 \\ &= 47 + 62 = 109 \end{aligned}$$

ويكون الشكل العام لهما



• ماهو الوزن الجزيئي للمغنسيوم ؟ إذا لوحظ أن العنصر يحتوي علي نسبة وجوده في الطبيعة علي الآتي :

78.99% للنظير Mg_{12}^{24} ، كتلة 23.99 ، 10% - للنظير Mg_{12}^{25} كتلة 24.99 ، 11.01% للنظير Mg_{12}^{26} (كتلة 25.98) .

الحل—

بضرب نسبة وجوده في الطبيعة في الوحدة الكتلية لكل نظير وبالجمع جمع جبري للنتائج .

$$\begin{aligned} &= 0.7599 \times 23.99 + 0.10 \times 24.99 + 0.1101 \times 25.98 \\ &= 24.31 \text{ units.} \end{aligned}$$

وإذا علم أن الكربون يوجد في الطبيعة علي هيئة مخلوط من عدة نظائر وهم C_6^{12} ، C_6^{13} . إذا كانت الكتلة العددية هي 12 وحدة ولثاني 13.003 وحدة علي التوالي ، وإذا كان الوزن الذري هو 12.011 وحدة . فما هي النسبية الذرية للكربون C_6^{12} في الكربون الطبيعي .

الحل—

باستخدام المعادلة الآتية الوضعية لإيجاد الوزن الذري للكربون وهو :

$$\begin{aligned} \text{الوزن الذري} &= \text{وجود الكربون } \text{C}_6^{12} \times \text{كتلة } \text{C}_6^{12} + \text{وجود الكربون } \text{C}_6^{13} \times \text{كتلة } \text{C}_6^{13} \\ \text{ولو وضعنا (x) مساوية لنسبة الكربون } \text{C}_6^{12} \text{ ، إذا (1-x) هي نسبة وجود } \text{C}_6^{13} \\ x(12.00) + (1-x)(13.003) &= 12.011 \end{aligned}$$

$$\therefore x = 0.989$$

إذا نسبة وجود C_6^{12} في الطبيعة هي 98.9% . وكذلك يوجد نظير آخر وهو الكربون 14 . ودائما ما تهمل النظائر .

استئلة علي التركيب الذري

1 - بين كيف يمكن استخدام ظاهرة انبعاث الضوء الكهربى واشعاع الجسم الاسود لىساعدنا في تفهم صيغة ميكانيكا الكم للطاقة .

2 - ماهي فروض نظرية بوهر ؟ بين كيف يمكن استخدامها لتفسير طيف ذرة الایدروجين.

3 - اكتب عن :

أ - اعداد الكم الأربع

ب - مبدأ عدم التأكد لهيسنبرج .

ج- قانون هوند وباولي وماهى الفروض التي تعطى التركيب المدارى وكذلك عدد الالكترونات الغير مزدوجة في الحالة الثابتة لكل من الكربون ، الكبريت والمنجنيز .

4 - بين كيف يمكن اشتقاق معادلة بوهر لتعيين نصف قطر المدار وأيضا الالكترون في المدار .

5 - اشتق العلاقة التي تربط بين كل من قيمة الثابت ريديرج (R) والعدد الموجي .

6 - احسب العدد الكمى (n) للحالة الابتدائية لخط ليمان والذي يأخذ $n = 9792208 \text{ cm}^{-1}$ عند انتقال الكترون منشط الي المدار الأول ($n = 1$) .

7 - احسب نصف قطر المدار الاول لذرة بوهر بمعلومية كل من :

$$n = 0.663 \times 10^{-38} \text{ js}, \quad p = 3.1416, \quad m = 0.211 \times 10^{-30} \text{ kg}$$

$$e = 0.16 \times 10^{-18}, \quad n = 1, \quad r = ?$$

$$\text{علما بأن } (n^0 = 10^{-10} \text{ m}), (J^2 \text{ kg}^{-1} = \text{Kg m}^4)$$

8 - اكتب عن :

أ - الرباط الايوني وخواص المركبات الأيونية .

ب - خواص المركبات التساهمية ، والمركبات التناسقية الأيونية ، التساهمية الأيونية .

المبحث الثاني

الحالة الصلبة

Solid State

يمكن تعريف الحالة الصلبة بأنها . جزء من مادة يظل ثابت الشكل بدون إتخاذ شكل الإناء الواقع فيه ومتعاسك . وهذه الحالة هي الحالة الثالثة من حالات المادة ، الحالة الغازية ، الحالة السائلة والحالة الصلبة . وهذا النوع الأخير ما نحن بصدد التعرف عليه .

كما يمكن تقسيم المادة إلى عدة أقسام . القسم الأول . وهو النوع البللوري وهو الذي تتوزع فيه الذرات أو الجزيئات في حالة منتظمة ويكون عاكس للأشعة عند تسليطها عليه . وتوجد بعض المواد يوحى إلهك من الشكل الظاهري لها بأنها صلبة ولكن في حقيقة الأمر ليست بالحالة الصلبة مثال ذلك الزجاج . لسببت وهو أن جزيئات الزجاج ليست في حالة إنتظام وبالتالي يعرف بالصورة غير المتبلرة (أمورفي) amorphous وعلي العموم يمكن أن نرى بعض من الحالات الأمورفية بها نسبة معينة بللورية . وفي المعادن البللورية يكون نموذج الترتيب موضوع علي شكل توزيع الذرات وليست على شكل ترتيب الجزيئات .

كما أنه يوجد اختلافات عدة بين المواد البللورية والمواد غير البللورية . فمثلا من حيث نقطة الإنصهار . حيث تكون محدودة القيمة للمواد البللورية ، بينما في السواد غير البللورية نقطة الإنصهار غير محددة بل تأخذ مدى من درجات الحرارة . كما أن أيضا المواد البللورية تأخذ أوجه محددة بزوايا محددة ، على العكس من المواد الأمورفية لا تأخذ هذه الشكلية .

ويوجد طرق عديدة لتعيين تركيب المواد الصلبة : منها أشعة إكس الطيفية ، هذه الطريقة تستخدم في الكيمياء لغرضين أساسيين وهو إثبات المادة الصلبة ، وتعيين المحاور الثلاث للذرات الموجودة في الجزي . فمن الشكل الهندسي الفراغي للجزيئات نحصل علي معلومات كافية حول طبيعة قوي الربط بين الذرات أو الأيونات في الجزيئات أو الجزيئات نفسها . وهذه الطريقة لها أفضلية عن استخدام التحليل الكيميائي . فمثلا تؤخذ كمية صغيرة من المادة المطلوبة للتحليل . كما يؤخذ في التحاليل مخلوط أسطح صلبة . حيث

يخبرنا التحليل الكيميائي أي من الذرات أو الأيونات الموجودة . ولكن لا يعطي ولا يخبرنا عن كيفية ربط هذه الذرات ببعضها . وكما في الحال التحليل الكيميائي يخبرنا أيضا فقط عن وجود الأيونات الموجودة في هذا المركب المزدوج ($\text{NaNO}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$) علي هذه الطريقة وهو وجود أيونات كل من Cl^- , NO_3^- , K^+ , Na^+ في حجم معين أو في حجوم معينة . ولكن لا يعطي فكرة عن أي من هذه المركبات موجودة في شكل مثلا KNO_3 , KCl , NaNO_3 , NaCl . أو جميع هذه الأملاح الأربعة السهنية) والدراسة علي الحالة الصلبة تساعدنا ليس فقط لحل بعض الآلاف للتركيبات الجزيئية ولكن يعطينا أيضا التغير الأساسي في تصور التكافؤ .

Properties of solid (crystal)

الخواص البلورية

بعض من هذه الصفات البلورية سوف نشرحها بإيجاز كما يلي :

1 - The shapes of crystals

1 - أشكال البلورات

الشكل البلوري للمواد ليس صفة مميزة ولكن تختلف مع العوامل وظروف تكوينها أو يختلف نموها . فمثلا بالتقليب الموحد في إتجاه واحد لمحلول من كلوريد الصوديوم فإن

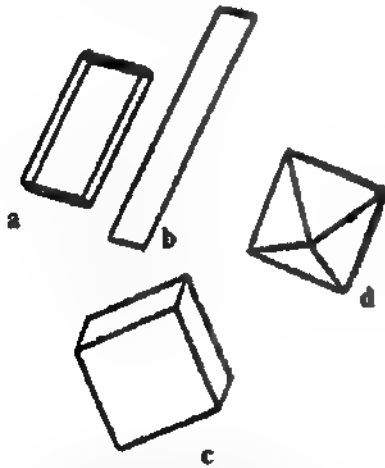


Fig. 1. Variation of crystal shape with conditions of growth. Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ grown (a) slowly and (b) rapidly; sodium chloride grown (c) from a pure solution and (d) from a solution containing 10 per cent of urea.

بلوراته تتكون علي هيئة مكعبات . ولو ترك بدون تقليب أي ترسب ذاتي فإنه يعطي بلورات علي هيئة حبيبات مربعة ، لسبب أن عملية الترسيب ونموها يحدث فقط لأعلى وعلي الجوانب وليس لأسفل وهذا يعني أنه ينمو علي هيئة صفائح . فمثلا بلورات الجبسيوم $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum) فإنه يعطي بلورات علي شكل قضيب شكل (1a) ، كما أنه يعطي شكلا آخر عند ترسيبه بسرعة كما في شكل (1b) رفيع وطويل . أشكال البلورات لبعض المواد ربما تكون مختلفة تماما بوجود مواد أخرى في البلورة الأم . فمثلا كلوريد الصوديوم يعطلا شكل (1c) علي هيئة

مكعب ولكن عند وجود 10% من اليوريا فإن الشكل البللوري يختلف ويعطي الشكل الثاني (1d) ، حيث من المعتقد أن اليوريا تفضل الإمتصاص علي الأسطح الثمانية الشكل ، مانعة ترسيب أيونات الصوديوم والكلور .

2 - Cleavage – الإنشقاق ، الانغلاق

نصور قطعة من بللورة ثم ضربت بآلة حادة فإن المادة البللورية سوف تنشق او تنهشم إلي قطع صغيرة ، متماثلة الأشكال حيث أن الكسر الإنشقاقي يحدث في اتجاهات ثابتة . هذه الظاهرة تعرف بالإنشقاق . مثال بللورة الهيكاتركب من عدد كبير من الألواح . هذه الألواح يمكن فصلها بسهولة . وهذه البللورة قطعت علي طول سطح الغلق موازيا لطول الألواح .

3 - Anistropy – إختلاف الاتجاهات (السرمان)

تختلف صفات معظم المواد البللورية بكثافات مختلفة في الاتجاهات المختلفة . فمثلا ، يمر الضوء خلال بللورة بسرعات مختلفة في عدة إتجاهات مختلفة ، وهذه الصفة ترجع إلي أن البللورة ذات الحواف المختلفة تأخذ قيم إنحرافية مختلفة في الإتجاهات المختلفة . وبالمثل ، الإحساس بالحرارة والكهرباء في إتجاه واحد يكون ملموسا ولكن تأثيره في الإتجاه الآخر تأثيره غير ملموس أو ضعيف .

4 - Isomorphism – التماثل في البنية الأساسية

لاحظ العالم ميتشرليخ E.Mitscherlich وجود هذا الزوج من الأملاح المتشابه في التركيب $\text{KH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ حيث إستبدل فقط ذرة الفوسفور بذرة الزرنيخ وأنهما لهما نفس التركيب الشكل البللوري ، مثل هذه الصفة المتباينة والمتماثلة تعرف بالتماثل في البنية ، كما إستنتج عند إرتباط عدد من الذرات في نفس هذا الشكل وعلي صورة واحدة ، فإن هذا الإرتباط ينتج عنه إتخاذ نفس الشكل البللوري ، كما أن الشكل البللوري للمركب لا يعتمد علي الطبيعة الكيميائية لتركيب الذرات . هذا الشمول والعموم يعرف بتماثل ميتشرليخ .

ويمكن أن نعين الشكل البسيط في مثل هذه المواد والتي تأخذ نفس الشكل البللوري الواحد والصفات الكيميائية عادة ما تأخذ وتمثل بنفس الصفة . فمثلا ZnO_4 تماثل مع NiSO_4 وكلاهما شكل معيني .

5 - Allotropy and Polymeorphism : الأشكال التآصلية :

توجد بعض المواد في أشكال صور مختلفة تحت ظروف خاصة من الضغط والحرارة . فلو أن مادة توجد في عدة أشكال بللورية مختلفة فإن هذه الظاهرة تعرف بالصيغة التآصلية . فمثلا الكبريت يوجد في عدة أشكال بللورية شكل معيني أو شكل منشوري وكلاهما يعطي صفات مختلفة (فيزيائية وكيميائية) . لذلك يوجد تفرات الغضة في أشكال بللورية مختلفة مثل شكل معيني أو الشكل السداسي .

6 - Enantiotropy التآصل الثابت الحرارة

هذا النوع من التآصل وهو كل متآصل ثابت عند درجة حرارة ثابتة أو عند مدى معين من درجات الحرارة . والتغير من نوع لآخر يكون إنعكاسي . مثل الكبريت المنشوري والكبريت المعيني . وكلاهما مثال لهذا النوع من التآصل الحراري للمواد . وهذا يعني أن عند مدى درجات حرارة معينة المعيني يتحول إلى منشوري .

7 - Monotropy التآصل المفرد :

هذا النوع من التآصل للمواد وهو وجود واحد فقط من الصورة التآصلية عند الظروف العادية ولا يتغير بالعكس من الصورة السابقة وهو واحد لصورة تآصلية في مدى درجات حرارة ويتغير بتغير درجات الحرارة . ولكن هذا النوع وهو وجوده في حالة منفردة ومثال لهذا النوع من التآصل المفرد ، الفوسفور الأبيض والفوسفور البنفسجي وكلاهما صورة تآصلية وعند درجات حرارة واحدة ، الماس والجرافيت وكلاهما صورة من صور الكربون وكلاهما ثابت عند الظروف العادية من الدرجة والضغط .

8 - Dynamic allotropy التآصل المتحرك

هذا النوع من الصورة التآصلية تري في الكبريت السائل . فعندما يسخن الكبريت فإنه ينصهر إلى سائل أصفر باهت وهذه الصورة تآصلية (S_A) . وكلما رفعنا درجة الحرارة لهذا السائل فإن اللون سوف يتحول لون أصفر (أشد اصفران) وكذلك فإن الكثافة تزداد وهذا يرجع إلى وجود صورة أخرى تآصلية للسائل الكبريتي (S_μ) .



(2) الحالة الصلبة

هذه الصورة المتزنة الديناميكية بين هذين الصورتين من التآصل بمعنى واحد يتغير إلى النوع الآخر بنفس المعدل وكذلك يمكن حدوث الإنعكاس . مثل هذا النظام يجب أن يكون متجانس وهذا يعني أن هذا النوع كلاهما سائل أو غازات .

9 - وحدة الخلايا الفراغ الشبكي Unit cells and space lattices

تتكون البلورات من عدد من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات المتراسة والمتكررة . وهذا يشبه إلى حد كبير من الحالة الشبكية التي تتكون منها قطعة القماش ، ولكنها متراسة ومتكررة على شكل أسطح . هذا التراص وهذا التراكم لهدف معين وهو أن الجزيئات أو الأيونات تميل إلى أن تأخذ أقل طاقة ممكنة لثباتها . وعموما فإن عملية التراص أو البناء يأخذ ثلاث محاور وعلى هيئة كتلة ، هذا الكتلة التكوينية للجزيئات أو الذرات تعرف بوحدة الخلية للبلورة حيث تعيد نفسها في ثلاث أبعاد لتعطي شكل بلورة . هذه الوحدات تأخذ شكل الأنابيب المتوازنة بثلاث محاور ربما تكون متساوية أو غير متساوية وكذلك زوايا تساوي 90 درجة أو لا تساوي 90 درجة .

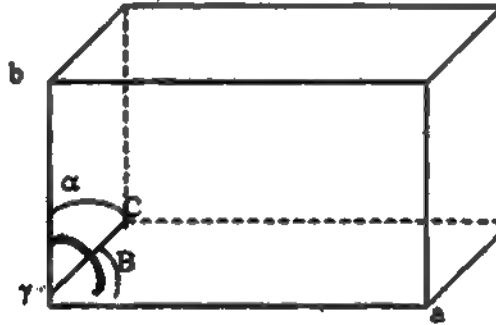


Fig. (2) The unit cell

والعلاقة بين قيمة الزوايا وطول المحاور من القاعدة والتغير الحادث بينهما تعطي اشكالات مختلفة للبلورة . وهذا الاختلاف في الأطوال والزوايا يعطي سبعة أشكال للبلورية 1- منشور ثلاثي الزوايا ، 2- منشور أحادي الميل ، 3- معيني متعامل الميل ، 4 - مربع الزوايا ، 5 - منشور سداسي ، 6 - منشور مسدسي الزوايا ، 7 - مكعب كما في الجدول الآتي :

Table (1) Seven crystal systems

System	Axes	Interaxial angles	Examples
1- Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2- Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $\beta > 90^\circ$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3- Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	BaSO_4
4- Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{SnO}_2, \text{KH}_2\text{PO}_4$
5- Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $< 120^\circ$	NaNO_3
6- Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	HgS
7- Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	CaF_2, ZnS

ومن التحليل لتركيبات البلورات يتضح وجود أربعة عشرة شكلا يمكن وجودهم للفراغ الشبكي . هذه الأنواع الأربعة عشرة عرفوا بواسطة العالم برافيس 1948 وسميت باسمه فيما بعد (Bravais lattices) هذه الأنواع يمكن توضيحها في الأشكال الآتية :

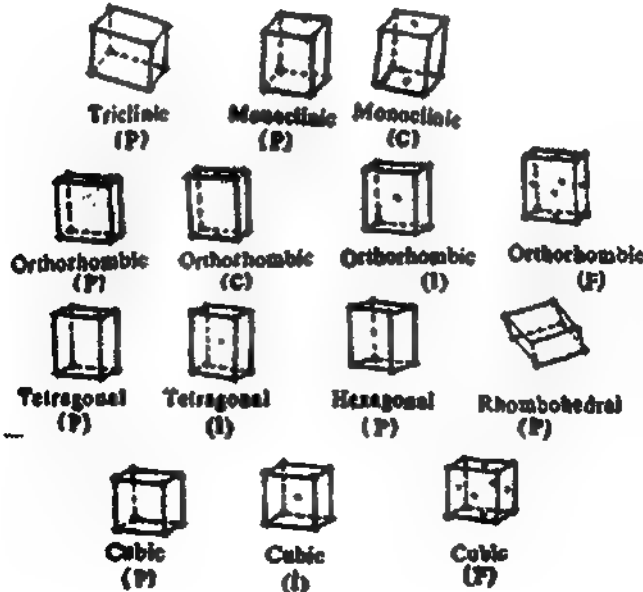


Fig. (3) The fourteen Bravais lattices

Symmetry

التماثل أو القناسق

المعلومة الوحيدة حول التركيب البلوري الموجود في وحدة الخلية هو أنه يوجد بعض التماثل في وحدة الخلية ، وهذا يساعدنا في خفض بعض المعلومات المطلوبة والضرورية حول التركيب البلوري . ولهذا فإنه من الضروري أن يكون لدينا المعرفة عن التماثل الذي يلقي الضوء علي توزيع الذرات في وحدة الخلية وبها تعطي صورة كاملة للبلورة . العملية التي تضع البلورة في أوضاع متشابهة تعرف بعملية التماثل .

ويوجد أنواع مختلفة من عمليات التماثل وأهم هذه الأنواع :

1 - محور الدوران 2 - سطح التماثل 3 - مركز التماثل 4 - مركز الإرتكاز

1 - Axis of rotation

1 - محور الدوران

لو تصورنا بلورة تدور حول محورها . فإننا نلاحظ نفس البداية أو الشكل الأول يمكن أن يتكرر عدة مرات في الدورة الواحدة خلال 360 درجة ، هذه المحاور يمكن أن تكون عديدة ولكن توجد فقط هذه الأنواع المحورية 2 ، 3 ، 4 و 6 للبلورة ، الدوران الثالث يكون علي الشكل $3/360 = 120$ درجة .

شكل (4) يبين الدوران المحوري 2 ، 3 ، 4 ، 6 التماثل .

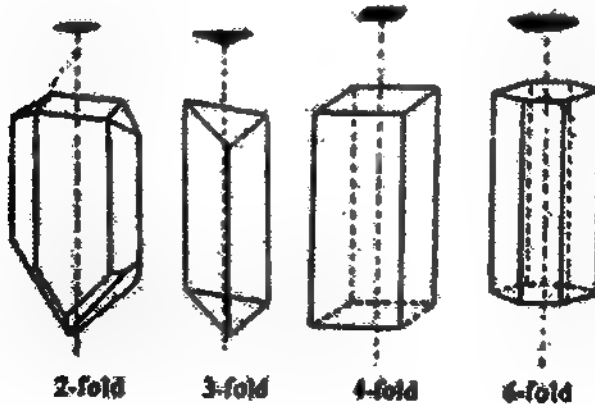


Fig (4) Axis of rotation

كما لا يوجد الطيات 5 ، 7 ، 8 الدورانية ، والسبب في هذا الاعتراض أنه لا يوجد في العالم ما يمنع الجزئ المنعزل في أن يكون لديه خمس ثنائيا (طيات) ذو محور متماثل (سبيكة حديدية كمثال) ، أي يمكن وجود الخمس طيات ذو المحاور المتعائلة في الجزئ ولكن لا توجد في البلورة . والسبب في عدم وجود 5 ، 7 ، 8 طيات المحور للدوران أي أنه لا يمكن أن نرى هذا فقط في اثنين من الأبعاد . مثال ذلك يمكن فرش طابق متساوي الأضلاع ، ثلاثي الزوايا ، أو مستطيل متساوي الأضلاع . ولكن لا يمكن عمل هذا الدور (الطابق) بخماسي منتظم الأضلاع بدون وجود فجوة في التلامس المتاحم .

2 - Plane of symmetry

2 - سطح التلامس

لو تصورنا سطح (m) والذي يقطع جسم البلورة إلى جسمين متماثلين كل جزء متماثل للآخر وكأنه صورة له في مرآة .

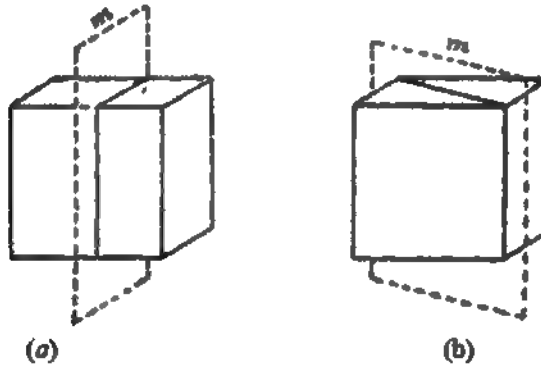


Fig. (5) Planes of symmetry in cubic

3 - مركز التماثل أو مركز الإرتكاز :

3- Center of symmetry or inversion center

مركز التماثل ماهو الا نقطة تصويرية . عند رسم خط يمر خلال هذه النقطة فإنه يقطع السطح البلوري عند مسافات متساوي الجوانب ، فمركز السميترية أو التماثل نرمز له (O) ويعرف بمركز الإرتكاز . وبمعنى آخر لو رسم خط لذرة واحد خلال المركز فإننا سوف نقابل ذرة أخرى مائلة عند مسافة متساوية من المركز على الجانب الآخر المقابل .

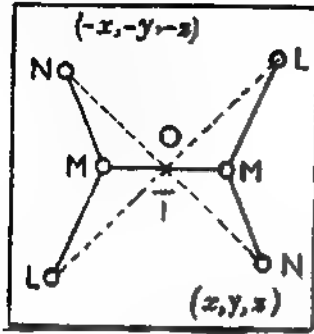


Fig. 6. Center of symmetry

فلو أن (x, y, z) إحداثيات لذرة مثلاً ولتكن (N) كما في الشكل (6) كأنه الأصل ، $(-x, -y, -z)$ إحداثيات لنفس الذرة (N) على الجانب الآخر . وهذا يعني عند دوران إحداثيات الذرة (N) والمتعلق بالمركز التماثل المعروف . فإن الإحداثيات المرتبطة للذرة يمكن تعيينها ببساطة بتغير فقط العلاقة . إذا المعلومات المطلوبة لوصف وضع نصف الجزيء يكون كاف لمعرفة النصف الآخر للجزيء بواسطة دوران مركز التماثل .

تعيين تركيب الملح الصخري (ملح الطعام)

Determination of the structure of rock salt

مبدئياً عملية معرفة تركيب كلوريد الصوديوم تمت بمقارنة أشعته السينية بالأشعة السينية للملح كلوريد البوتاسيوم . كلوريد الصوديوم ، كلوريد البوتاسيوم يمكن أن يختلط كل منها في الآخر حتي في الحالة الصلبة وتكوين سلسلة مستمرة لمحلول وحتى درجة 500°C وهذا يعني أن سلوك كل من كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم يعتقد أنهما متماثلان في التركيب البلوري ومتشابهان .

ومن هنا يمكن أن نوضح الحقيقة بأن كلوريد الصوديوم عبارة عن أيونر (مكعب) ،

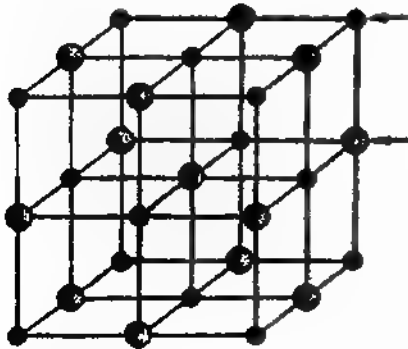


Fig. (7) Sodium chloride structure

ونحتاج فقط قياس ضلع واحد لوحدة هذه الخلية حيث $a = b = c$ دوران الصورة لكلوريد الصوديوم حيث يبين أن البلورة لها حرف $a = 5.65^{\circ} \text{A}$ مركز السطح لشبكة المكعب عبارة عن ذرة أو أيون في مركز هذا السطح وعلى الأركان . إذا التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم يمكن توضيحه بالشكل (7) .

(2) للحالة الصلبة

والذي يتمثل ويتكون من مركز سطح المكعب بأيون الصوديوم (Na^+) وعلي الجانب الآخر للسطح المكعب بأيون الكلور (Cl^-). وكل من أيون الصوديوم وأيون الكلور محاط كل منهما ببعضهما البعض .

إذا لكل وحدة خلية وجود ثمانية لأيون الصوديوم علي الأركان لمكعب ، مشتركون بين ثنائي مكعبات . وستة أيونات للصوديوم (Na^+) علي مركز السطح مشتركون بين كل خليتين . ولهذا فإن لكل وحدة خلية يوجد هذا الرقم $\left(\frac{8}{8} + \frac{6}{4} = 4\text{Na}^+\text{ions} \right)$ هذا الرقم مساو لأيون الكلور . إذا لكل وحدة خلية ($z = 4$) .

ولهذا فإن عدد جزيئات كلوريد لكل وحدة خلية يمكن تعيينها بواسطة هذه العلاقة والتي ترتبط كثافة البلورة والوزن الجزيئي وعدد أفوجادرو وعدد الجزيئات .

$$P = \frac{Z \times M}{N_A \times V}$$

حيث (M) - الوزن الجزيئي ، (N_A) عدد أفوجادرو (V) - حجم وحدة الخلية ، Z - عدد الجزيئات لكل وحدة خلية .

مثال : إحسب عدد الجزيئات لكلوريد الصوديوم الموجودة في وحدة الخلية إذا كان $a = 5.65 \text{ \AA}$ ، الكثافة $2.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

أسئلة علي الحالة الصلبة

- 1 - ما المقصود بوحدة الخلية ؟ - كيف يمكن تقسيم البلورات الي عدة أنظمة مختلفة .
- 2 - اشرح ما المقصود بهذه العمليات :
أ - مركز التماثل ب - سطح التماثل (الآه) ج - محور الدوران .
- 3 - اذكر الخواص البلورية للبلورة . ثم اشرح ستة من هذه الصفات .
- 4 - اشرح كيف تستطيع تعيين تركيب ملح الطعام .

البناب الثالث

السوائل

الصفات الفيزيائية للسوائل

Liquids and Their Physical Properties

من المعروف أنه يوجد إختلاط تام في الغازات بجميع النسب ، وأيضا يوجد تنسيق ونظام تام في البللورات الصلبة وتركيبها . ولكن هناك بعض الصفات للسوائل تشبه صفات الغازات ، وكذلك في صفات أخرى للمواد الصلبة . حيث تشترك الغازات والسوائل مثلا في السيولة ، وهلاوة علي ذلك لا توجد مقاومة لكل منها لتأخذ شكل معين حيث يتخذان شكل الإناء . وتشترك السوائل والصلب في معاملة الكثافة والانتفاط ، والتوزع للجزيئات ، الإلتصاق بين الجزيئات التي ترجع إلي القوى الأيونية (في الإلكتروليتات المنصهرة) والقوى المعدنية (في المعادن المنصهرة) ، الرباط الأيدروجيني (في الماء) ، قوى فاندرفال (في السوائل العضوية).

(كما يمكن إيجاد واحد أو إثنين من هذه القوى في بعض الحالات) ويفيد البحث عن التركيب للسوائل وجود فراغات في حزم الجزيئات ومنظمة وعلى هيئة سطوح منتظمة التي تتغير باستمرار مع حركة الجزيئات ، كما أن حركة السريان للسائل تعتمد بعض الشئ على وجود فراغات أو الفجوات التي تؤدي إلى حرية الحركة .

الصفات الفيزيائية :

القياسات المهمة في الصفات الفيزيائية للسوائل هي : الضغط البخاري ، التوتر السطحي ، اللزوجة ، الإنكسار الضوئي ، النشاطية الضوئية ، العزم الزاوي ، كما أن هذه الصفات لا تستخدم في توضيح طبيعة قوى الجزيئات ، تركيب الجزيئات .

ولمعرفة الصفات الفيزيائية يكون لها فائدة لكل من نقاط البحث العملية والنظرية

نقسم الصفات الفيزيائية إلي ثلاث مجموعات :

1 - صفات إضافية (Additive properties) : هذه الصفات عبارة عن مجموعة

من الصفات للمركب كلا علي حده في النظام ولا تتغير مع تغير حالة النظام ، منها الكتلة ، الوزن الجزيئي وهما صفات إضافة تامة .

2 - صفات أساسية (Constitutive properties) : هذه الصفات تعتمد أولا على توزيع الذرات في الجزيئات ، وتعتمد في مدي بسيط علي طبيعة السائل وعدد الجزيئات ، ومن هذه الصفات النشاط الضوئي ، الاستقطاب .

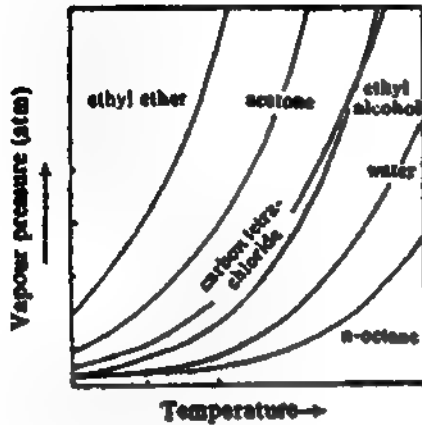
3 - صفات مجمعة (Colligative properties) : هذه الصفات تعتمد علي عدد الجزيئات ولا تعتمد علي طبيعته . ومن هذه الصفات الإنخفاض في الضغط البخاري والصفات النسبية مثل الإنخفاض في نقطة التجمد ، الإرتفاع في نقطة الغليان والضغط التبادلي (الأسموزي) .

Vapour pressure

الضغط البخاري

"الضغط البخاري لكل من الصلب والسائل هو مقياس لهل المادة للتبخير " فلو وضع سائل في أنبوبة ملحومة الطرفين ومفرغة فطبقا للنظرية الحركة فإنه يلاحظ تحرير (هروب) مستمر لجزيئات السائل من سطح السائل إلي فراغ الأنبوبة . ثم تعود جزيئات البخار إلى السائل تلقائيا إلى عملية تكثيف ، معتمدة على معدل تركيز البخار في سطح الأنبوبة ، وتستقر حالة الإتزان الديناميكية عند ثبوت درجة الحرارة لحالة البخار والسائل . وتصل حالة الإتزان عندما يكون معدل التبخير للسائل مساويا لمعدل التكثيف البخار ، "ويعرف بالضغط البخاري" . وعموما يختلف الضغط البخاري مع اختلاف درجة الحرارة ولا يعتمد علي الكمية المطلقة للسائل أو البخار كما هو مبين في الجدول (1) لقيم الضغط البخاري لبعض السوائل الشائعة من صفر الي 100°م .

Temp, °C	Acetone	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	n-octane	H ₂ O
0	-	0.043	0.016	0.004	0.006
10	0.153	0.074	0.32	0.008	0.121
20	0.243	0.120	0.104	0.019	0.230
30	0.372	0.188	-	0.024	0.0418
40	0.554	0.284	-	0.041	0.0727
50	0.805	0.417	-	0.64	0.1217
60	1.140	0.519	-	-	0.1965
70	1.579	0.818	-	-	0.3075
80	-	1.169	-	-	0.4672
90	-	1.474	1.562	-	0.6918
100	-	1.925	-	0.466	1.100



ومن الملاحظ أن الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة الضغط البخاري كما هو مبين في الشكل (1) .

Measurement of vapor pressure

قياس الضغط البخاري

يوجد طريقتان لقياس الضغط البخاري للسوائل وهما :

A - الطريقة الساكنة (static methods) وينقسم إلى قسمين :

الطريقة الباروميترية: شكل (2) يتكون الجهاز من أنبوتين باروميترية طويلتين ، يملآن بالزئبق ، وتوضع الأنبوب عموديا في إناء به زئبق عكسيا . (الأنابيب مدرجة) يلاحظ دخول الزئبق أيضا لمسافة معينة حتي يكون ضغط عمود الزئبق داخل الأنبوبة مساويا للضغط الجوي . ثم نأخذ أنبوبة ولتكن (A) لقياس الضغط البخاري للسائل وتترك الثانية كمرجع . حيث يمرر كمية صغيرة من سائل إلى أعلى الأنبوبة (B) بواسطة ماصة .

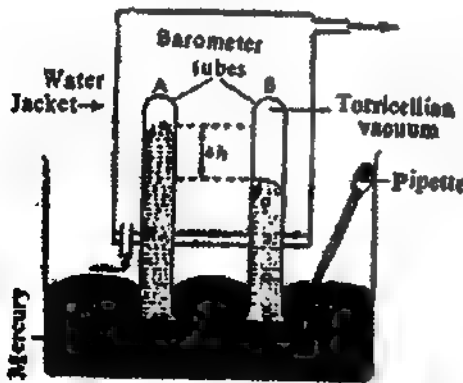


Fig. 2 Two barometers for measuring vapour pressure

نجد أن السائل يتبخر بعد مدة من الزمن . ثم نقيس الفرق في الإنخفاض في الزئبق . والفرق المقاس هو عبارة عن الضغط البخاري للسائل ويقاس بجهاز تليسكوب (منظار) مثبت لهذا الغرض . يحاط الجهاز بخلية حتي يمكننا قياس الضغط البخاري عند درجات حرارة مختلفة (الخلية يمرر فيها تيار ماء مزودة بمضخة لدفع الماء من وإلى تحت درجات حرارة مختلفة) .

B - طريقة سميث وفتريس

هذه الطريقة المخترعة لقياس الضغط البخاري بطريقة دقيقة عن ما قبلها من الطرق الساكنة بطريقة مباشرة . والأساس في هذه الطريقة حيث الضغط البخاري عند ثبوت الحرارة يعدل ويحدد بواسطة تعديل الهواء داخل الأنبوبة (u) المتصلة بالانتفاخ (Bulb) هذه الأدوات تعرف (iso tenscope) . ولهذا فإن السائل داخل الأنبوبة (u) يكون على نفس المستوى من طرفي الأنبوبة . ويبين الضغط بواسطة المانوميتر (manometer) والذي يكون مساويا لضغط الباروميتر الأقل من الضغط البخاري . يوضح شكل (3). ويتكون الجهاز من إنتفاخ زجاجي (B) وتربها (2 cm) المتصلة بالحرف (u) - الأنبوبة T . والانتفاخ (B) يملأ

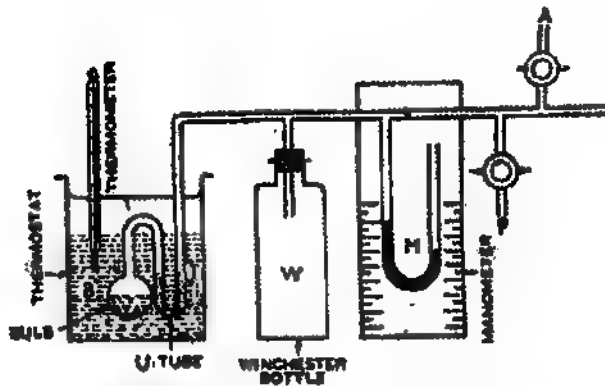


Fig. 3. Isotenscope for measuring vapour pressure.

بالمادة للنصف وكذلك الأنبوبة (u) تحتوي على نفس السائل . وكذلك الأنبوبة تتصل بوعاء كبيرة (w) وعملها Winchester لتقليل الضغط المتردد ، المتصل بالمانوميتر

الزئبقي . وتوضع المجموعة (BT) في حمام مائي عند ثبوت درجة الحرارة . والجهاز كله يتصل بمضخة P ، ويفرغ حتي غليان السائل . والانتفاخ (B) يحرر كاملا من الغاز (يفرغ) . وينظم الضغط بواسطة السماح للهواء خلال الأنبوبة الشعرية (A) - مفتاح . حتي يتساوى سائل طرفي الأنبوبة (u) - T . ويكون الضغط البخاري (B) فوق السائل الساري للضغط في الوعاء مساويا لضغط الباروميتر ناقص ضغط المانوميتر .

الطريقة الثانية : الطريقة المتحركة : (Dynamic method)

طريقة رامساي وينج Ramsay & Young's method . الشكل التخطيطي

كما هو مبين في الشكل (4) ويتكون من انبوبة قوية الجدار (B) ومغلقة بسدادة كاوتش ومثبت بالسدادة من خلال فتحة ثرموميتر (T₁) وقمع تنقيط F . ويغلف إنتفاخ الثرموميتر (T₁) منطقة الزئبق بصوف قطنى وكذلك قمع التنقيط يدخل حتي يلامس سطح

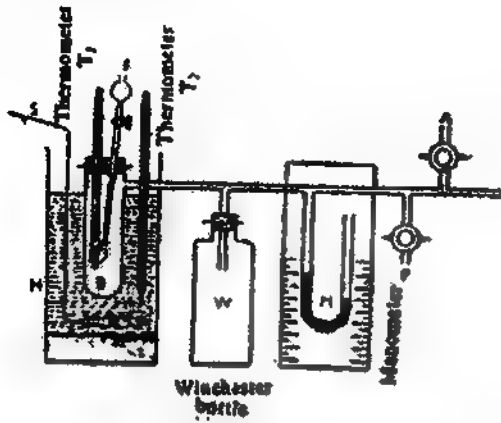


Fig. 4. Rasmay and Young's apparatus for measuring vapour pressure.

القطن كما يوضع أنبوبة التسخين في حمام مائي (H) ومزود بمقلب (S) وأيضا ترمومتر آخر (T_2) كما أن أنبوبة التسخين تتصل بنفس الأجهزة المذكورة في التجربة شكل (4).

يفلق الصنبور أولا وتفرغ بواسطة المضخة (P) حتى يكون الضغط حوالي 30 cm زئبق . تغلق المضخة ثانيا حتى لا تعطي فرصة

لتسرب الهواء داخل الجهاز . ينقط السائل من صنبور قمع التقليل بكميات صغيرة (ضئيلة) أي نبيل فقط القطن المتصل حول إنتفاخ الترمومتر . وفي هذه الحالة يسخن الحمام المائي حتي حوالي 45°C (T_2) وعليه نجد أن درجة الحرارة المسجلة على T_1 أقل من T_2 وبعد فترة من الزمن يصبح فيه إتران عندما يتساوى الضغط البخاري بالسائل مع ضغط الجهاز . فقل أن درجة الحرارة عند الإبتداء تكون أكبر من هذه القيمة الثابتة ، سوف يتبخر ويحدث برود للترمومتر T_1 ، وبالعكس لو أن الحرارة أقل بكثير فان بعض من البخار سوف يتكثف علي T_1 ويسخنه لأعلى وعند وصول إتران للحرارة فيكون ضغط الزئبق في المانومتر معلوم . وتسجل الحرارة T_1 وعليه فالضغط البخاري للسائل سيكون مساويا للفرق بين الضغط البخاري atmospheric وضغط المانومتر manometer . ويتغير داخل الجهاز بالسماح للهواء بدخول الجهاز من خلال فتحة الصنبور (A) ويسجل درجة الغليان تحت الضغط الجديد ثم بالتبعية يماس الضغط البخاري للسائل عدة مرات عند اختلاف درجات الحرارة .

الضغط البخاري ودرجة الغليان Vapour pressure and boiling point

تعرف درجة الغليان لسائل بأنها "درجة الحرارة التي عندها الضغط البخاري مساويا للضغط الخارجي واحد جو " ، وبتقليل الضغط الخارجي فإن درجة الغليان للسائل ستتناقص ، كما في حالة التقطير تحت ضغط منخفض . وعلى النقيض أي أنه بزيادة الضغط الخارجي فإنه يؤدي إلي إرتفاع درجة الغليان .

V.P. & B.P. relationship العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الغليان

يمكن إيجاد علاقة إعتداد الضغط البخاري علي الحرارة - معادلة كلاوزيوس - كلايرون (Clausius-Clapeyron Equation)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T(V_v - V_L)} = \frac{*l_v}{T(V_v - V_L)}$$

حيث $\frac{dP}{dT}$ عبارة عن معدل التغير في الضغط مع الحرارة . (L_v) هي عبارة عن

حرارة التجميد المولارية للتبخير للسائل ، (l_v) حرارة التغير لكل جرام للسائل ، (V_v, V_L) الحجم المولارية ، (V_v, V_L) الحجم النوعية (أي حجم/ جرام للمادة) لكل من البخار والسائل علي الترتيب عند درجة الحرارة المطلقة T (درجة الغليان) .

ملاحظة $(*l_v = \frac{L_v}{M})$ حيث M - الوزن الجزيئي .

Surface tension

القوتر السطحي

لكي نتفهم ظاهرة التوتر السطحي نفترض جزئ (m_1) في داخل السائل وجزئ آخر

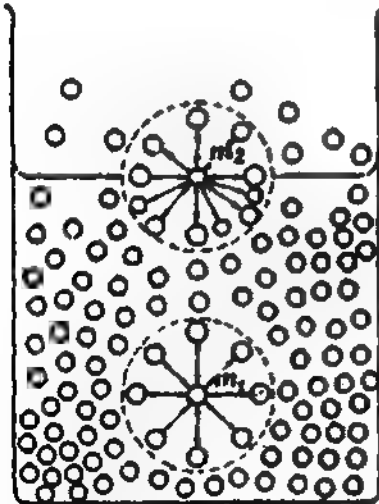


Fig. (5) Forces acting on molecules in the interior and the surface of a liquid.

داخله (m_2) ، محاط بواسطة جزيئات في جميع الاتجاهات ومتساوية في التجاذب ، وهذا المبدأ يمكن تطبيقه علي جزيئات أخرى داخل السائل شكل (5) . والجزئ (m_2) الموجود علي السطح نجد عدم إتزان في شكل الجزئ وتكون القوة المؤثرة غير متزنة . وبالتالي القوة الناتجة لشد الجزئ داخل السائل لوجود جزيئات كثيرة متماثلة أكثر من السطح البخاري . يتوالي الشد الداخلي لسطح السائل والتي تعرف بقوة التجاذب والتي تعرف بالتوتر السطحي لكي يشبه الغشاء المشدود . ولهذا فإن سطح السائل يميل ليصبح أصغر ما يمكن وتأخذ النقط

(3) السوائل

يميل ليصبح أصغر ما يمكن وتأخذ النقط شكل بيضاوي ، والليل العام لسطح السائل يؤدي الي التقلص . والطاقة الحرة لأدنى قيمة ويعرف التوتر السطحي بأنه "الشغل المبذول وبالجول لحدوث زيادة مقدرة بالوحدة لمساحة السطح " ، أو "القوة المؤثرة بالنيوتن على طول سطح السائل بزاوية قائمة على خط طول (1 متر) " .

والتوتر السطحي عموما يقل مع زيادة درجة الحرارة . حيث قوى التجاذب الداخلية للجزيئات تقل وتحرر الجزيئات . أي أن التوتر السطحي يعتمد على طبقة البخار الموجود على السطح ليس كلها . ولكن يعتمد كلها على قوى التجاذب الداخلية بين جزيئات السائل . وأكبر توتر سطحي للماء يرجع اساسا على قوة الشد للرباط الهيدروجيني في التركيب للماء .

جدول (2) التوتر السطحي لبعض السوائل عند درجات حرارة مختلفة

(التوتر السطحي = الطاقة $\times 10^{-3}$) نيوتن / متر = طاقة . دالين سم⁻¹ .

درجة الحرارة م°	بنزين	كلورفورم	كحول إيثيلي	نتروفيين	ماء
صفر	31.60	29.00	24.00	46.4	75.64
25	28.20	26.10	21.80	43.2	71.19
50	25.00	23.10	19.80	40.2	67.91
75	21.00	20.20	—	37.3	63.50

ويرجع تكوين كرة الماء في المطر وارتفاع السائل أو الماء في الأنابيب الشعرية وحركة مرور السائل خلال فتحات الماء أو ابتلال الورق أو التربة إلى التوتر السطحي .

خاصية الأنبوبة الشعرية (الدقيقة) Capillary rise

العلاقة بين قيمة قوى التماسك وبين جزيئات السائل نفسه وقوى الالتصاق بين السائل وسطح الأنبوبة المجاورة . حيث السائل (الماء) يرتفع في الأنبوبة الشعرية (الدقيقة) كما أن هذه القوى تحدد زاوية الالتصاق التي يعملها مع سطح الأنبوبة الشعرية (الدقيقة) .

ولو أن الزاوية أقل من (90°) فإنها تكون مقعرة هلالية الشكل . ولو أن الزاوية أكثر من 90° تؤدي إلى تكوين سطح هلالى والزاوية أكثر من فإنها تكون محدبة الهلالية .

والسائل الذي زاويته أقل من 90° . فإن هذا السائل يبطل الأنبوبة ، بينما السائل الذي يعطي أكثر من 90° . لا يبطل السطح . مثل الزئبق يعمل زاوية 130° م. حيث أن قوة التماسك بين جزيئات المادة أقوى من قوى الالتصاق بين السائل و سطح الأنبوبة . هذه الظاهرة تشرح تحت باب الخاصية الشعرية .

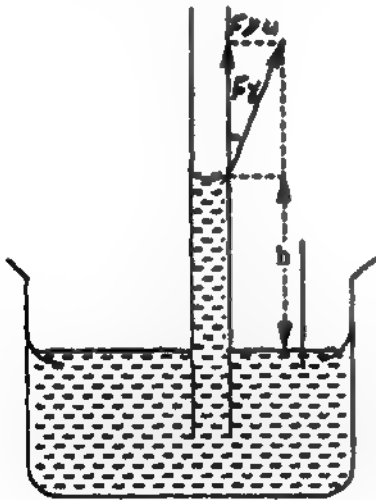
Measurement of surface tension

قياس التوتر السطحي

الطريقة الشائعة المستخدمة لقياس التوتر السطحي للسائل .

خاصية الارتفاع في الأنبوبة

ينفس طرف من الأنبوبة ذات نصف القطر (r) في السائل المراد تعيين التوتر السطحي له ذات الكثافة (d) كما في الشكل (6) نجد أن السائل بين الأنبوبة .



شكلا (٦)

والنتيجة أن التوتر السطحي يرتفع في الأنبوبة لأعلى لمسافة معينة (h) . ولكن قوة التوتر السطحي تدفع السائل لأعلى ويقاوم بوزن مماثل بواسطة قوة هيدرواستاتيكي لأسفل (وزن حجم السائل لأسفل .

كمية المكون لأعلى $F\gamma x$ لقوة التوتر السطحي $F\gamma y$ المؤثر علي طول مجموع المحيط للأ، بوبه وهو $2\pi r \gamma \cos \theta$ وتكون القوة الهيدرواستاتيكية متساوية لناتج الضغط ومساحة المقطع للأنبوبة $= (g h d \pi r^2)$.

وبالتالي يحدث توازن بين القوي المتضادة المتساوية . وتكون المعادلة علي النحو التالي:

$$2\pi r \gamma \cos \theta = g h d \pi r^2 \quad -2$$

حيث (θ) زاوية الالتصاق (إلتماس) و (g) ثابت الجاذبية إذا

$$\gamma = \frac{ghdr}{2\cos\theta} \quad -3$$

(3) المسائل

بمعظم السوائل (θ) تقترب من الصفر ولهذا فإن المعادلة تختصر إلى

$$\gamma = \frac{ghdr}{2} \quad -4$$

ولحساب قيمة (γ) نحتاج لمعرفة القيمة الآتية d, h, g وكذلك r .

مثال : يرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية (الدقيقة) ذات نصف القطر 0.2×10^{-2} متر عند 30°C علماً بأن كثافة الماء $0.996 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. احسب ارتفاع الهلالية بفرض زاوية التماسك (الإلتصاق) مع سطح الزجاج مساوية صفر. والتوتر السطحي للماء $72.18 \times 10^{-3} \text{ نيوتن متر}^{-1}$.

$$\gamma = 72.18 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$$

$$g = 981 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-2}$$

$$d = 0.996 \times 10^3 \text{ kg m}^3$$

$$r = \frac{0.200 \times 10^{-2} \text{ m}}{2}$$

$$h = ?$$

$$\text{Using equation (4) } h = \frac{2\gamma}{gdr}$$

$$\therefore h = \frac{2 \times 72.18 \times 10^{-3}}{981 \times 10^{-2} \times 0.996 \times 10^3 \times 10^{-2}}$$

2 - طريقة الميزان الإلتوائي (دونوي) The torsion Balance method

هذه الطريقة لإيجاد التوتر السطحي العادي . وهي لتعاس القوة المطلوبة لتحرير حلقة بلاتينية أفقية من سطح السائل كما في هذه الأجهزة المستخدمة وهي (دونوي الميزان الإلتوائي) كما هو مبين في الشكل (7) .

تعلق حلقة بلاتينية نظيفة دقيقة لها نصف قطر (r) بواسطة خطاف علي دعامة (B) . ويثبت المؤشر (P) عند الصفر بواسطة مصراع لولبي (S) ويضبط السلك الإلتوائي

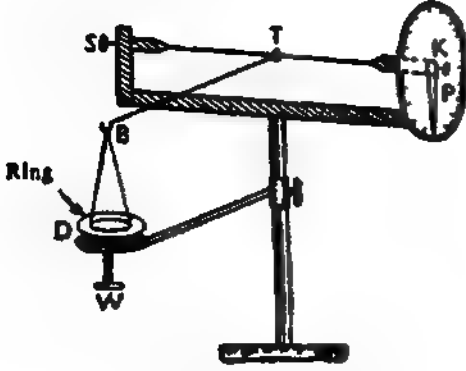


Fig. 7. Du Noy's torsion balance for measuring surface tension.

(T) لنجعل الخطاف (B) في وضع أفقي ويحكم إرتفاع الطبق (D) المملوء بالسائل المراد تعيينه بواسطة مسمار لولبي (W) بقدر ما يلمس السائل الحلقة . وتلف العقدة ببطء لغاية انفجار الحلقة أو تعزيقها من سطح السائل وبعد ذلك يقرأ الدوران من علي سطح التدريج (C) عندما يحدث مثل هذه العملية فإن

الخطاف (B) يظل ثابت في الوضع الأفقي بواسطة المسمار الحلقي (W) وتعاد هذه التجربة عدة مرات ويؤخذ المتوسط للقراءات .

ولهذا :

$$\text{Force} = Mg = \gamma (2 \times 2 \pi r) \quad -5$$

$$\text{Or } g = \frac{Mg}{4\pi r} \quad -6$$

مثال : التوتر السطحي للماء عند 25° م ، هو 72×10^{-3} نيوتن م⁻¹ ونصف قطر الحلقة يكون 0.3×10^{-3} م. ماهو وزن الماء (الغليظ) في الحلقة عندما تترك سطح الماء .

الحلـ

$$\gamma = 72.0 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$$

$$r = 0.30 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$g = 981 \times 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$$

$$\pi = 3.142$$

$$M = ?$$

وبالتعويض في المعادلة (6)

$$\begin{aligned} \therefore M &= \frac{\gamma 4\pi r}{g} = \frac{72 \times 10^{-3} \times 3.142 \times 0.30 \times 10^{-2}}{981 \times 10^{-2}} \\ &= 0.2767 \times 10^{-3} \text{ Kg} \end{aligned}$$

The drop method

3 - طريقة التنقيط

الأساس في هذه التجربة لتعيين وزن إنسياب نقاط السائل متحررة من داخل أنبوبة دقيقة (شعرية) معلومة الثقب . كما أن حجم نقاط السائل الخارجة من فتحة الأنبوبة الدقيقة (الشعرية) تكون محكومة بواسطة التوتر السطحي لها . في نفس الوقت إنسياب نقطة السائل فإن قوة التوتر السطحي الدافعة لأعلى تتناسب مع الوزن (W) لنقطة السائل لذا .

$$\gamma 2 \pi r = Vdg = W \quad -7$$

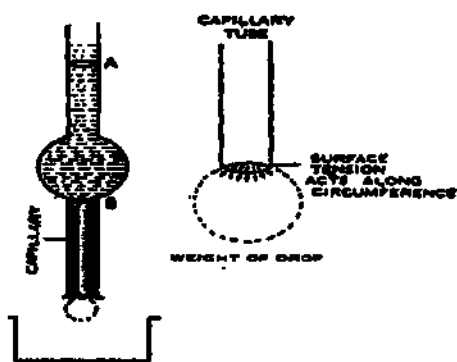


Fig. 8. Stalagmometer

حيث (r) نصف قطر الأنبوبة ،
(V) - حجم نقطة السائل ، (d) - كثافته . هذه الطريقة استخدمت فقط للمقارنة بين السوائل . فلو فرضنا 10 نقاط من السائل و 10 من سائل آخر $(W_1), (W_2)$. فإننا نستنتج :-

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{W_1}{W_2}$$

$$\text{or } \gamma_1 = \frac{W_1}{W_2} \gamma_2 \quad -8$$

ومن معلومة القيم في الطرف الأيمن ، يمكننا إيجاد التوتر السطحي للمادة الأخرى في الطرف الأيسر للمعادلة .

لو أخذنا عدة نقاط من السوائل فإنه

$$\frac{2 \pi r \gamma_1 n_1 = n_1 \gamma_1 d_1 g = V d_1 g}{2 \pi r \gamma_2 n_2 = n_2 \gamma_2 d_2 g = V d_2 g} \quad -9$$

$$\therefore (vn = V) \quad -10$$

بالقسمة نحصل على :

$$\text{or } \gamma_1 = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2} \gamma_2 \quad -11$$

يعتبر التوتر السطحي المؤدي للقوة المؤثرة للداخل علي الجزيئات عند سطح السائل، متوقف علي طبيعة ومكونات المادة للسائل .

وفي عام (1923) Macleod وضع علاقة تجريبية بين التوتر السطحي وبين الكثافة للسائل بهذه العلاقة .

$$\gamma = C (D - d)^4$$

$$\text{or } C^{1/4} = \frac{\gamma^{1/4}}{D - d} \quad -12$$

حيث أن D - كثافة السائل ، d - كثافة البخار ، γ - التوتر السطحي عند نفس الدرجة من الحرارة C - ثابت للسائل خاص به . ثم أدخل (Sudgen) - 1924 . عدة تعديلات علي هذه العلاقة وذلك بإدخال الوزن الجزيئي (M) للسائل وعرف الثابت الجديد بالباراكور [P] - والمعادلة التقريبية هي

$$\frac{M \gamma^{1/4}}{D - d} = M C^{1/4} = P \quad -13$$

وعندما نهمل d - للبخار بالمقارنة مع كثافة السائل D فإن العلاقة (13) تختصر الي ...

$$\frac{M}{D} \gamma^{1/4} = V_m C^{1/4} = P_1 \quad -14$$

حيث $\left(\frac{M}{D}\right)$ - الحجم الجزيئي

ولو ان التوتر السطحي مساويا للوحدة فإن العلاقة تزول إلي

$$V_m = P_2 \quad -15$$

إذا هذه العلاقة (الباراكور) ربما تعتبر أحد الحجم المولاري للسائل . إذا كان مساويا للوحدة - التوتر السطحي ، أو هو مقياس للحجم الجزيئي عند حرارات لموائل مختلفة لها نفس التوتر السطحي . بمقارنة الباراكور للموائل فإن الاختلاف في الحجم الجزيئي

(3) السؤال

يمكن أن يؤخذ تحت هذه الظروف وأن هؤلاء السوائل لها نفس التوتر السطحي . إذا الباراكور [P] يمكن أن يكون إضافة لوصفة أساسية .

كما أنه يوجد قيم للباراكور Parachor لبعض المواد المختلفة التراكيب . جدول (3)

Unit	Parachor values assigned by			
	Sudgen	Vogel	Quayle	Mumford and philips
-CH ₂ -	39.0	40.0	40.0	40.0
C	4.80	8.6	9.0	9.2
O ₂ in ester	20.0	19.8	-	20.0
Cl	54.3	-	55.2	55.0
Br	68.0	68.8	-	69.0
Single covalent bond	0.0	0.0	0.0	0.0(Arbi.)
Single bond	-11.6	-	-	-9.0
Double bond	23.2	19.9	-	19.0
Triple bond	26.6	40.0	-	38.0
3- membered ring	16.7	-	-	12.5
4- membered ring	11.6	-	-	6.0
5- membered ring	8.5	-	-	3.0
6- membered ring	5.0	-	-	0.8
7- membered ring	-	-	-	0.4

مثال : التوتر السطحي P-chlorotoluene هي 32.24 dynes/cm عند 25°C وكثافته عند هذه الدرجة 1.065 g cm⁻³ . فما هي قيمة الباراكور المولار ؟ وما هي القيمة المحسوبة من الباراكور الذري والتركيبية .

الحل

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{\frac{1}{4}} \quad \text{من المعادلة}$$

$$= \frac{126.5}{1.065} \times (32.24)^{\frac{1}{4}}$$

$$\therefore \log P = 2.074 + 0.37709$$

$$= 2.451$$

وبأخذ مقابل اللوغاريتم

$$P = 282.48$$

هذه القيمة تعتبر هي نفس القيمة المحسوبة من الباراكور الذري والتركيبى للمركب

كما يلي :

$$7 \text{ Car bon actoms} = 7 \times 4.8 = 33.6$$

$$7 \text{ H atoms} = 7 \times 17.1 = 119.7$$

$$1 \text{ Cl} = 1 \times 54.3 = 54.3$$

$$3 \text{ double bonds} = 3 \times 23.2 = 69.6$$

$$1 = 1 \times 6.1 = 6.1$$

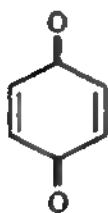
$$\text{Calc. Parachor value} = 283.3$$

Application of Parachore

تطبيقات الباراكور

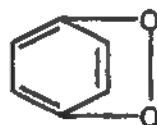
1 - لا يغير وضع المجموعات الاستبدالية في الحلقة قيمة الباراكور للمركب . فكما هو مبين في المثال السابق حيث P.Cl.toluene هي 283.2 وهي نفس القيمة لو كان المركب هو O.Cl.toluene .

2 - في بعض الأحيان . الباراكور يمكن إستخدامه للتفرقة بين الأشكال المختلفة للمركب . مثال . هذا الشكل التتابعي يمكن تحقيقه بالنسبة للكوينين Quinine



(I)

$$[P] = 236.1$$



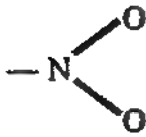
(II)

$$[P] = 219$$

والقيمة المستنتجة تجريبيا هي القيمة 236.8 مما يدل علي أن المركب الموجود علي الشكل هو (I) .

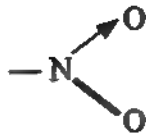
وقد اقترح ساجدن Sugden تركيبات مختلفة لمجموعة النيترو وقد حسب قيمة الباراكور [P] كما هو متبع

(3) الاسئال



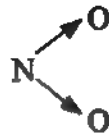
(I)

P = 98.9



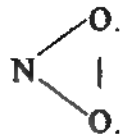
(II)

74.1



(III)

49.3



(IV)

63.2

والقيمة الملاحظة [P] لهذه المجموعة هي (71.4) مما يدل علي ان المركب (II) هو الأكثر استقرارا والموجود .

Viscosity of liquids

لزوجة السوائل

لكي نفهم اللزوجة فلنعتبر أن سائل معين يمر خلال أنبوبة معينة ، وأن السطح المتصل بحائط الأنبوبة في حالة سكون بينما السطح السائلي في مركز الأنبوبة يسير بسرعة فائقة . إذا سطوح السائل المتتالية من السطح للأنبوبة وحتى مركز الأنبوبة تندرج السرعة تبعا لبعدها عن الجوار . كما في الشكل (9) ولنتخيل بعد ذلك أن هذه السطوح السائلية ما هي إلا عبارة عن أنابيب تأخذ أنصاف أقطار مختلفة وبذلك تختلف الاحتكاكية من حلقة إلى أخرى وأقل احتكاك يوجد عند مركز الأنبوبة . ولهذا تسمى باللزوجة . "ويعرف بالشغل الذي يجب بذله لثبات سرهان السائل ."

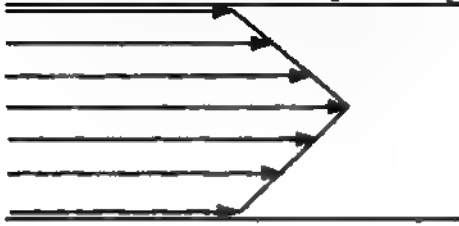
$$F \propto -A * \frac{dv}{dx} \quad -16$$

$$\text{Or } F = -\eta A \frac{dv}{dx} \quad -17$$

حيث ثابت التناسب (η) يسمى معامل اللزوجة . أو اللزوجة ووحدات معامل اللزوجة كما ورد في المعادلة (17) .

$$\begin{aligned} \text{Viscosity} &= \frac{\text{Force} \times \text{distance}}{\text{Velocity} \times \text{area}} \\ &= \frac{\text{Newton} \times \text{m}}{\text{ms}^{-1} \times \text{m}^2} = \frac{\text{Kgms}^{-2} \text{ m}}{\text{ms}^{-1} \times \text{m}^2} \\ &= \text{Kgm}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

- ملحوظة (إشارة السالب في المعادلة (17) تعني ان سريان السائل يقل كلما تطلعنا إلى الخارج أي من المركز إلى سطح الأنبوبة ويتبع بالتالي بالموجب لو كانت الإتجاه بالعكس أي من سطح الأنبوبة إلى داخلها .



شكل (9)

ويعرف معامل اللزوجة بأنه القوة بالنيوتن لكل وحدة مساحة واللازمة لتثبيت الفرق بين سطحين متوازيين من السائل يتحركان بسرعة ثابتة (سم/ث) بمقدار 1 سم .

وتقدر وحدة اللزوجة لسائل بالبويز مقدرة (بالمسم جرام ثانية) (CGS Units) .

فلو أن قوة مقدارها واحد داهن لازمة لتحريك واحد سطح من سائل خلف سطح ثابت (ساكن) بسرعة مقدارها (سم/ث) . فإن هذا السائل سيتبع المعادلة رقم (17) والتي تعرف بالسائل النيوتوني Newtonian liquids .

والعلاقة بين معامل اللزوجة والحجم السائل الذي يمر خلال أنبوبة دقيقة (شعرية) ذات نصف قطر (r) وطول (L) في الزمن (t) بالثانية تحت ضغط (P) تعطى بالعلاقة بالبويزلا (Poiseuille) - المعادلة 18 .

$$\eta = \frac{\pi P t r^4}{8 V L} \quad -18$$

Measurement of Viscosity

قياس اللزوجة

الطريقة المباشرة لقياس اللزوجة للسائل باستخدام بوازلا . وغالبا اللزوجة تقيس بواسطة جهاز أوستفالد . ويسمى بالفيسكوميتتر (Ostwald's Viscometer) . ومعادلة بوازلا يمكن ان يحدث فيها تعديل بسيط لئلا هذا الغرض . القوة المشتقة P (الضغط الهيدروستاتيكي) الموجودة في معادلة بوازلا بحيث نستبدلها بالقيم (ghd) .

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h d t}{8 V L} \quad -19$$

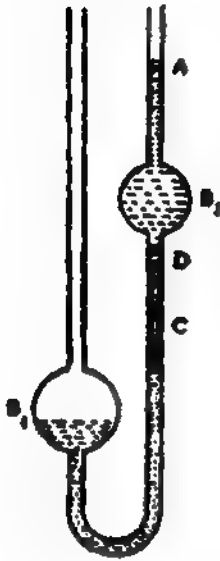


Fig. 10. Ostwald's viscometer

ولو استخدمنا جهاز واحد ذات إرتفاع ثابت

نحجم معلوم أي أن $\eta \propto dt$ أو $h = A$ حيث (A)

ثابت لجهاز اللزوجة . وبكتابة التعبير للسائلين

وبالقسمة فإننا نحصل علي العلاقة الآتية :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad -20$$

$$\eta_1 = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \eta_2 \quad -20a$$

ولعمل هذه التجربة إدخال السائل إلى إرتفاع

(B₁) ثم يدفع بقوة إلى الإنتفاخ (B₂) أعلى من العلاقة

(A) بحسب إنسحاب السائل حتى في (B₁) حتي آخر

مرور للسائل عند العلامة (d) في الزمن (t) وبمعروفة

الثوابت الأخرى d_2, d_1, η_2 يمكن حساب (η_1) للسائل المراد تعيينه .

مثال : اللزوجة المطلقة للماء هي 0.1002×10^{-1} لكلو جرام م⁻¹ ثانية⁻¹ عند

20م لجهاز استفال د 3cm³ للماء يمر خارجا في 79.5 ثانية بينما حجم من الكلوروفورم

يمر خارجا في 30 ثانية. علما بأن كثافة كل من الماء والكلوروفورم 1×10^3 ، 1.49×10^3

Kgm⁻³ علي الترتيب . احسب النسبة واللزوجة المطلقة للكلوروفورم عند نفس الدرجة .

الحلـ

$$t_c = 30.0 \text{ s}$$

$$d_c = 1.49 \times 10^3 \text{ kgm}^3$$

$$t_w = 79.5 \text{ s}$$

$$d_w = 1.00 \times 10^3 \text{ kgm}^3$$

$$hw = 0.1002 \times 10^{-1} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ حيث } (\eta_c = ?) \text{ فما هي}$$

وبالتمويض في المعادلة (20)

$$\begin{aligned} \text{Relative viscosity} &= \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{1.49 \times 10^3 \times 30.0}{1 \times 10^3 \times 79.5} \\ &= 0.56226 \end{aligned}$$

absolute viscosity

$$= 0.56226 \times \eta_w$$

$$= 0.56338 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مقلوب معامل اللزوجة يسمى السيولة $f = \frac{1}{\eta}$ (الحركة المجردة n وهي قسمة اللزوجة

على الكثافة أي $n = \frac{\eta}{d}$ (Kinematic viscosity) .

Viscosity and Temperature

علاقة اللزوجة بالحرارة

يختلف معامل اللزوجة لسائل مع الحرارة عن تأثير الحرارة على سلوك الغاز. حيث أن معامل اللزوجة للغاز يزداد مع زيادة درجة الحرارة، ولكن بالنسبة للسائل تقل مع إرتفاع درجة الحرارة. جدول (2). معامل اللزوجة لبعض السوائل عند درجات حرارة مختلفة .

Liquids	0°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
Aniline	12.200	6.450	5.300	4.270	3.640	3.11	2.360	1.860
Benzene	0.900	0.757	0.696	0.647	0.596	0.561	0.492	0.436
Carbon tetrachloride	1.351	1.138	1.040	0.975	0.903	0.848	0.746	0.662
Chloroform	0.699	0.625	0.596	0.563	0.532	0.510	0.464	0.424
Ethanol	1.772	1.466	1.300	1.200	1.078	1.003	0.834	0.702
Methanol	0.808	0.690	0.623	0.592	0.544	0.515	0.449	0.395
Toluene	0.772	0.671	0.623	0.590	0.560	0.525	0.471	0.426
Water	0.178	1.304	1.137	1.002	0.890	0.798	0.654	0.547

واعتماد اللزوجة لسائل على درجة الحرارة يمكن إيجادها بهذه العلاقة الآتية والتي تعرف بمعادلة أندراد (Andrade) .

$$\eta = A e^{\Delta E / RT}$$

$$\log \eta = \frac{\Delta E}{RT} + \log A$$

ويرسم $\log \eta$ مقابل $1/T$ ، يلاحظ خط مستقيم، وتختلف من سائل الى سائل آخر من حيث الميل . وبالنسبة للماء فإنها تعطي خط مستقيم ، حيث الرابطة الأهدروجينية وحتى يحدث الكسر في الرابطة نفسها مع ارتفاع درجة الحرارة شكل (11) .

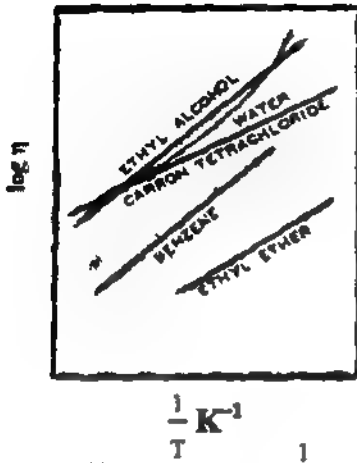


Fig. 11. Plot of $\log \eta$ versus $\frac{1}{T}$ for some liquids.

وبالنسبة لطاقة التنشيط (ΔE)
 لأنساب اللزوجة يمكن تعيينها
 من هذه العلاقة من الشكل بواسطة
 الميل للخط المستقيم $\Delta E/R =$ هذه
 الطاقة الإنتقالية التي يجب وجودها
 قبل حدوث التدفق. هذا يعني أن
 الجزيئات يجب أن تأخذ طاقة كافية
 لدفع الجزيئات المحيطة قبل أن
 تأخذ أى خطوة فى عملية سريان
 السائل .

علاقة اللزوجة والتكوين (التركيب) : Viscosity and Constitution

من الملاحظ أن اللزوجة تعتمد على حجم الجزيء وكذلك على طول السلسلة حيث
 وجود القوى الداخلية بين الجزيئات ، فالمركبات العضوية (غير قطبية) مثل البنزين له
 لزوجة منخفضة ، بينما السوائل والتي لها أربطة داخلية بين الجزيئات مثل الرابطة
 الأهدروجينية فى الجليسرين مثلا بالطبع له درجة لزوجة عالية .

علاقات بسيطة موجودة ولكن ليست يقينية بين اللزوجة والتركيب ، مثال واقعى
 ، كما فى السلسلة المتماثلة ، فإن الزيادة فى اللزوجة بنائاً على زيادة مجموعة $(-CH_2-)$
 (مجموعة الميثيلين تقريبا الى حد ما ثابتة . وقد اكتشف المالم دونستان (Dunstan)
 علاقة مستخدمة بين اللزوجة وبين مقلوب الحجم المولارى . هذه العلاقة العامة هي :

$$\frac{d}{M} \times \eta \times 10 \times 10^3 = 40 \text{ to } 60$$

"هذه العلاقة (*) فى وحدات النظام الانجليزي مضروبة فى معامل علاقة دونستان
 وهي 10^6 ولكن فى النظام الدولي تختصر هذه الى 10 ، وهذه القيمة العددية لا تتغير" .

حيث (M) - الوزن الجزيئي ، d ، η دلالات عادية ولها معنى ، وهذه العلاقة
 محققة بالنسبة للسوائل العادية ، وعندما تكون القيمة أكبر من 60 تعبر هذه السوائل لها
 صفة تجميعية كما فى حمض الخليط الذي يأخذ وزن جزيئي فى الظروف العادية 120

(3) للسوائل

أى أنه يوجد إثنين جزئى مع بعضهما $(CH_3COOH)_2$. وأن الفرق يمكن ملاحظته من الجدول (3) .

Liquid	State	$\frac{d}{M} \times \eta \times 10$
Acetone	Normal liquid	43
Benzene	Normal liquid	73
Toluene	Normal liquid	56
Glycol	Associated liquid	2750
Glycerol	Associated liquid	116400
Water	Associated liquid	559

هذه العلاقة تغطي معلومات للسائل العادي وللسائل فوق العادي (التجميع) .

مثال : أثبت أن الجليسرين عادي أم غير عادي من المعلومات الآتية اللزوجة عند 20°م هي 8.498×10^{-1} ك جرام م⁻¹ ثانية⁻¹ ، وكثافته 1.259×10^3 ك جرام / م³ عند نفس الدرجة ، والوزن الجزيئي 92×10^{-3} ك جرام / مول .
الحل —

بالتعويض في القانون

$$\frac{1.259 \times 10^3 \times 8.498 \times 10^{-1}}{92 \times 10^{-3}} \times 10 = 116293.2826$$

يلاحظ أن هذه القيمة أكبر بكثير 40 وحتى 60 وعليه فإن السائل له صفة تجميعية وليس بالسائل العادي .

ولقد أوجد العالم فريند نيوتن ريكور هذه العلاقة

$$R = \times \frac{M}{d} \times \eta^{\frac{1}{4}}$$

ريكور (Rheochor) - ربما تشير الى الحجم المولاري للسائل $(\frac{M}{d})$ التي تكون

عندها لزوجة السائل مساويا للوحدة عند درجة حرارة معينة .

تطبيقات على قياسات اللزوجة :

قياسات اللزوجة لمحاليل عديدة الجزيئات (بوليمر) يمكن تطويرها لتمييز الوزن الجزيئي للبوليمر . المعادلة التجريبية الخاصة بالعلاقة بين اللزوجة الفعلية والوزن الجزيئي للبوليمر هي :

$$[\eta] = k M^a$$

حيث $[a, k]$ ثوابت لمحاليل البوليمرات وأن $[a]$ - معامل يعتمد على المذيب .
 وشكل الجزيئات في المحلول (الجزيئات الملقوفة العشوائية كمثال) في المحلول (random coil molecule) - حيث a تساوي 0.5 ، وبالنسبة للجزيئات التي تأخذ شكل قضيب فإن a تساوي 2 ، وبالنسبة للجزيئات الملقوفة الدائرية فإن a تساوي صفر .

ودراسة اللزوجة لها قيمة في دراستها لحل مشاكل عديدة تكنولوجية مثل . كمية الطاقة المطلوبة لتقليب السائل ، خلط السوائل ، عمل سائل رقيق القوام خلال الأنابيب يعتمد مباشرة على اللزوجة . قياسات اللزوجة تستخدم أيضا في بعض الأحيان في تمييز وضبط الوزن الجزيئي للبوليمر ، لأن الصفات الميكانيكية للمنتج النهائي يعتمد على الوزن الجزيئي .

Refractometer

جهاز قياس الانكسار (الانعكاسي)

Refractive index

معامل الانكسار (مؤشر) :

عندما يمر شعاع ضوئي أحادي الطول الموجي من خلال هواء إلى وسط آخر مختلف عنه في الكثافة (سائل أو زجاج) فإنه ينفذ أو ينكسر بزاوية إنكسار أقل من زاوية السقوط (incidence). والعلاقة بين هاتين الزاويتين ومعامل الانكسار للوسط يمكن تمثيلها بهذه العلاقة .

$$\sin(i) / \sin r = N / n$$

حيث ان (n) - معامل الانكسار للوسط الأكثر كثافة (N) - معامل الانكسار الأقل
 فلو أن الزاوية $(i) - 90^\circ$ فإن المعادلة تختزل إلى

$$\sin r = \frac{n}{N}$$

وتبعاً لقانون (snell's law) أن النسبة لجأ زاوية السقوط جا إلى زاوية الانكسار ثابتة فى القيمة وتبين السائل والزجاج المستخدم ، بمعنى أن :

$$n = \sin i / \sin r$$

حيث أن n - معامل الانكسار للوسط ، i - زاوية السقوط ، r - زاوية الانكسار والمعادلة طبقاً لنظرية الموجة للضوء هي :

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\text{velocity in air (angle of medium i)}}{\text{velocity in liquid (angle of medium r)}}$$

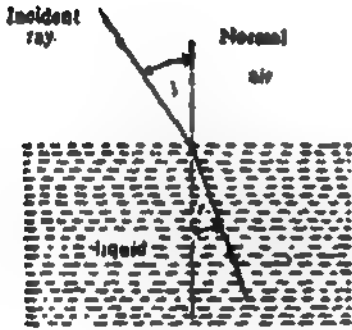


Fig. 12 Refraction of ray

وعندما تزداد زاوية السقوط بالطبع تزداد زاوية الانكسار. وعندما (i) - 90° - زاوية حتمية (والتي تعرف بزاوية عابرة) فإن r - تصبح قيمة عليها وتعرف بالزاوية الحرجة r_c = critical angle ، وتكون جا $i = 90^\circ$ وعليه $r_c = n/N$ ، ولو أن الزاوية (i) أكبر من 90° فإن الشعاع الكلي يحدث له إنكسار .

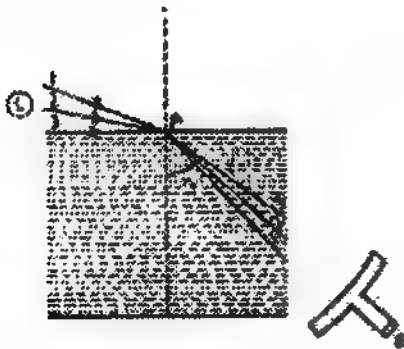


Fig. 13. The principle of critical angle

فلو أن منبع بسيط من الضوء (L) موضوع على سطح لوسطين كما فى الشكل (13) . ويرى الضوء من خلال عدسة (E) - حيث تدور حول النقطة (p) - سوف يمرى مستوى خط الضوء من النقطة 1 ، 2 والشعاع الحرج (3) سيكون على حافة حمادة ومنطقة مظلمة سوف ترى " كل شغل أجهزة قياس الانكسار على أساس الزاوية الحرجة لقياس معامل الانكسار " .

قياس معامل الانكسار : Measurement of Refractive Index

أجهزة قياس الإنكسار لكل من آبي ويول فريش ، معظمها تستخدم لقياس معامل الإنكسار للسوائل . كلا منهما استخدمتا الزاوية المعاسية الأساسية .

1 - جهاز آبي لقياس الانكسار : Abbe's Refractometer

شكل (14) يتكون هذا الجهاز من مرآة (M) منشور P_1 ، منشور P_2 ، منظار تليسكوب

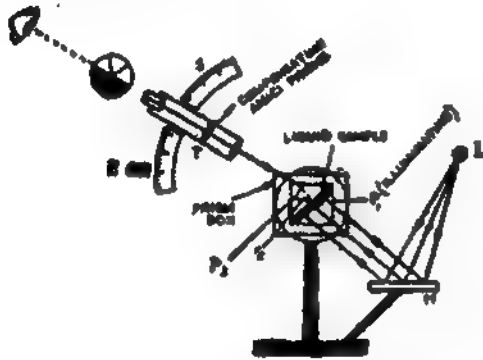


Fig. 14. Abbe's refractometer

- T وعدسة للمعين E ،
منبع للضوء - L . وكما هو
موضح من الشكل يسقط الضوء
على عاكسة (مرآة) مضبوطة
على منشور P_1 أسفل ضلوع
أسطح المنشور الثلاثة (P_1)
(تفسي) تنشر الضوء في جميع
الاتجاهات والمنشور (P_2)
(تمكس). أخيرا يهذب هذا

الضوء أو أو يصقله (أو يجمعه) . كمية صغيرة من هذا الضوء توضع بين المنشور 1 ،
والمنشور 2 . وسيعمل الشعاع زاوية أكبر من زاوية المماس للسقوط مع المنشور P_2 ، الذي
كلية ينكسر . وعندما نرى بواسطة التليسكوب فإن المنظر يظهر على قسمين أحدهما
شفاف (أو ملون) والآخر مظلم (معتم) . حيث تعمل الحزم الضوئية زاوية حادة الإطار تبعا
للأشعة التي تمر خلال المنشور (P_2) على زاوية مماس للسقوط ، والتي تدخل التليسكوب
بزاوية حرجة r_c .

مقياس بول فريش : Pulfrich Refractometer

الجزء الأساسي في هذا الجهاز الزاوية القائمة للعدسة الزجاجية والمشار إليها
بالرموز (ABC) مع الخلية الصغيرة الزجاجية المثبتة على قمة العدسة . حيث تحدث
زاوية الانكسار للعدسة أكبر من زاوية إنكسار السائل (ومعلومة للعدسة) . ثم يعين معامل

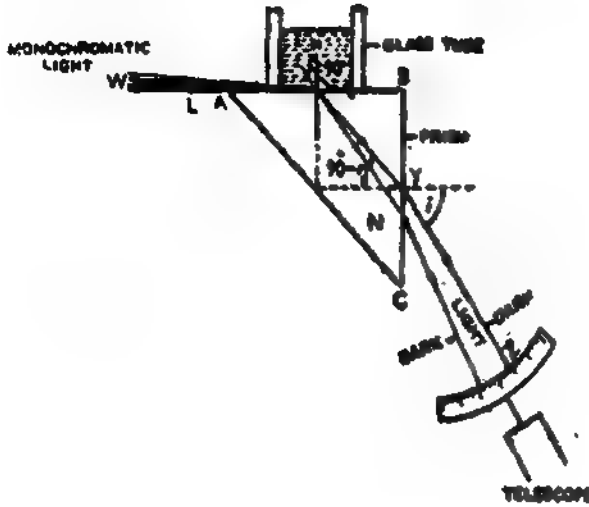


Fig. 15. The optical system of Pulfrich refractometer.

زاوية الانكسار للسائل
الموضوع فى الخلية
الزجاجية . حيث يسلط
ضوء إحدادي الطول
الوجي ليدخل خلال
السائل على زاوية
سقوط معاسيه (والتي
ترى بالخط الثقيل)
على طول السطح بين
السائل والمنشور . ويرى
الخط الشعاعي على
طول (wxyz) بواسطة

التليسكوب فلو تحرك التليسكوب ليعمل زاوية أقل من (i) فى هذه اللحظة لا يدخل ضوء
داخله ويلاحظ منطقة مظلمة ، وعندما يتحرك التليسكوب ليعمل أو ليحدث زاوية اكبر
من (i) فسوف نلاحظ أو تظهر منطقة مضيئة ، ولهذا يجب التحري أو الأخذ فى الاعتبار
عملية التوقيف لهذه الزوايا . وعند زاوية الانكسار $= 90^\circ$ فإن

$$\sin r = \frac{n}{N}$$

$$\text{ومن الملاحظ من المعادلة } \sin i / \sin r = \frac{n}{N} \text{ أن}$$

$$\sin i / \sin (90^\circ - r) = N$$

$$\text{ولكن } (90^\circ - r) = \cos r \text{ . إذا نحن نحصل على}$$

$$\frac{\sin i}{\cos r} = N \quad (X)$$

وتربنا علاقة ثلاثية الحدود أن

$$\sin r = \sqrt{1 - \cos^2 r} \quad (Y)$$

(3) لسؤال

وبالاستبدال في المعادلة السابقة لقيمة (Cos r) من المعادلة (X) للمعادلة (Y)

نحصل على

$$\sin r = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{N^2}}$$

$$\text{Or } N \sin r = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$$

حيث

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$$

مثل (N Sin r = n)

فلو أن قيمة (N) معامل الانكسار للمنشور والزاوية (i) والتي عندها الضوء يمر من المنشور والذي يعرف بالقيمة (n). فإنه يمكن حساب معامل الانكسار للسائل .

العلاقة بين معامل الانكسار والتكوين (البنية)

Refractive Index and Constitution

اشتق كل من العالم لورنتز Lorentz والعالم لورنز كل على حدة عام 1880 العلاقة بين معامل الانكسار والكثافة لسائل من المغناطيسية الكهربائية electromagnetic ونظرية الموجة للضوء على التوالي :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

حيث: d - الكثافة ، R - الانكسار النوعي . وحيث أن معامل الانكسار للسائل يتغير مع الحرارة والضغط وأيضا مع تغير عدد الجزيئات في طريق الضوء (التركيب) ولكن الانكسار النوعي غالبا لا يعتمد على الحرارة ، الضغط وسطح المادة . وبالنسبة للعمل . حيث يؤخذ الانكسار المولاري والذي يساوي لحاصل الانكسار النوعي والوزن الجزيئي .

$$[R_M] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

مثال : معامل الانكسار للبنزين عند درجة حرارة 20°م . هو 1.5044 ، والكثافة 872 ك جرام/م³ . علما بأن الوزن الجزيئي للبنزين هو 78 × 10⁻³ ك جرام/مول .
احسب الانكسار الجزيئي .

الحل

بالتمويض المباشر في المعادلة

$$[R_M] = \frac{[1.5044]^2 - 1}{[1.5044]^2 + 2} \times \frac{78 \times 10^{-3} \text{ kg mole}^{-1}}{872 \text{ kg m}^{-3}}$$

$$= 2.65 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$$

حيث أن معامل الانكسار ليست له وحدات بناءً على القيم المعطاه من وحدات (M/d) ، حيث (R_M) يعبر عنها بالتر المكعب لكل مول . وقد اعطيت بعض الوحدات لبعض السوائل الشائعة لكل من معامل الانكسار ، والانكسار النوعي ، والانكسار المولاري عند درجة حرارة 25°م. جدول (4) .

Compound	N _D ²⁰	R _D ²⁰	R _{M(D)} ²⁰
Acetone	1.3588	0.2782 × 10 ⁻³	1.615 × 10 ⁻⁵
Benzene	1.5010	0.3354	2.618
Carbon tetrachloride	1.4600	0.1724	2.651
Chloroform	1.4455	0.1780	3.125
Ethanol	1.3613	0.2775	1.278
Toluene	1.4969	0.3356	3.092
Water	1.3328	0.2083	0.375

فمن الملاحظ أن الانكسارية ماهي الا صفات اضافية ، ايضاً أساسية ، وأن متوسط الفرق للانكسار المولاري بين سلسلتين رئيسيتين متجانسة للإسترات والكحولات لمجموعة الميثيلين (CH₂) هي 4.606 × 10⁻⁵ ، 4.634 × 10⁻⁵

Optical abnormality

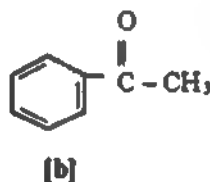
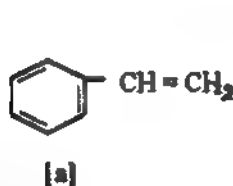
الضوء فوق العادي

عندما يحتوي مركب على أكثر من رابطة ثنائية فإن الإنكسار المولاري يعتمد على عدد الأربطة الثنائية ، أيضاً على موضع الروابط الثنائية في المركب . ففي المركبات المفتوحة فإن قيم الإنكسار المولاري عملها يختلف عنه نظرياً . ولمثل هذا السلوك يعرف بالضوء فوق العادي أو الخارج عن العادي . وعندما يحتوي مركب على عدة روابط ثنائية في سلسلة مفتوحة تبادلية فإن قيم الإنكسار المولاري لهذا المركب وجد أكبر من القيم المحسوبة من الوزن الذري . هذه الظاهرة الخارجة عن القياسية تعرف بالضوء فوق

العادي أو تعرف بالبصرية غير السوية (O.E) Optical Exaltation . كذلك أيضا المجموعات الكربونية المتبادلة مع الرابطة الثنائية تعطي نفس السلوك غير العادي ولكن عندما تكون الرابطة الثنائية ليست في حالة تبادلية لا يوجد مثل هذه الظاهرة كما في diallyl . انظر الجدول (5)

Compound	Formula	Obs. $[R_M]$	Calc. (R_M)	O E units
Isodially Hexatriene	$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$	3.004×10^{-5} 3.058	2.889×10^{-5} 2.852	$+ 0.175 \times 10^{-5}$ $+ 0.206$
Phorone	$(CH_3)_2C=CH-C(=O)-CH=C(CH_3)_2$	4.539	4.273	+ 0.266
Diallyl	$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH=CH_2$	2.877	2.889	- 0.012

كما أن الرابطة الثنائية التبادلية الموجودة في حلقة مغلقة مثل البنزين لا تعطي إلى حد ما قيمة في الانكسار المولاري الملحوظة عن المحسوبة ، كما هو مقيد في القيمة العملية الآتية 2.618×10^{-5} بينما الحسابية 6.630×10^{-5} . ولكن المركبات التي مثل الاستايرين ، الأسيتوفينون (a,b) يلاحظ فروقات في الإنكسار المولاري غير سوية ، (فوق العادي) وأيضاً الانثراسين والنفثالين ، والمركبات عديدة الأنوية .



Optical activity

النشاط الضوئي

عندما يمر ضوء خلال منشور نيكول (Nicol) أو مادة مستقطبة فإن الشعاع الناشئ (الظاهر للعين) يسقط مستويًا . حيث يعني أن الاهتزازات الكهرومغناطيسية حُزمت إلى سطح واحد . ولو أن هذا السطح للضوء المستقطب تترك أو عرض على منشور آخر من منشور نيكول بنفس محور الضوء موازي للأول ، فإن الضوء المستقطب سيمر خلاله ويلاحظ وجود وهج . ولكن لو أن المنشور الثاني موضوع على زاوية 90° فإن الضوء المستقطب السطح سوف يحدث له انحصار .

ومن المعروف أن بعض السوائل ، الأصلاب ، المحاليل لديها المقدرة لتحويل سطح الضوء المستقطب (تدوره) . فلو أدخلنا أحد هذه المحاليل بين منشورين متعامدين (منشور نيكول) سوف يرى الضوء المنبعث . ولهذا فإن مثل هذه المحاليل تعرف بالمحاليل المحورة (تعرف بالمحاليل ذات النشاطية الضوئي) ، وأن الصفة ذاتها تعرف بالنشاط الضوئي . ولو أن الانحراف الذي تم في الخارج ينحرف ناحية اليمين أو اليسار والتي باتجاه عقرب الساعة أو عكس اتجاه عقرب الساعة تعرف (dextro-rotatory) أو (laevo-rotatory) . وزاوية الانحراف أو الدوران تعتمد على عدة أمور :

- 1 - طبيعة المادة
 - 2 - طول العمود الذي يمر من خلاله الضوء (الأنوبة التي تحتوى على المحلول) .
 - 3 - درجة الحرارة .
 - 4 - الطول الموجي المستخدم (حيث أن الطول الموجي الطويل له أقل زاوية انحراف) .
 - 5 - عدد الجزيئات (التركيز ، الوزن الجزيئي) طول السلسلة الخ .
- كل هذه الأمور يجب أن تكون ثابتة ، والناتج من هذه العملية كلها تعرف بالدوران النوهي $[\alpha]$ والتي تعين درجة نقاء المادة

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{\ell d}$$

حيث t - درجة الحرارة ، λ - الطول الموجي ، α - زاوية الدوران ، ℓ - طول عمود السائل بالمتر ، d - الكثافة .
وللحل سيكون التعبير هو

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{\ell d g} = \frac{\alpha}{\ell c}$$

حيث c - التركيز للمادة النشطة ويمر عنه ك جرام / م³ ، g - عدد الكيلو جرامات للمادة النشطة لكل واحد ك جرام محلول .
مثال : إذا كانت زاوية الانحراف لمادة كهريدهيدراتية (لاكتون) هي 55.4×10^{-2} م²/ك جرام . فما هو التركيز الذى يعطي زاوية مقدارها 3.62° فى انبوبة طولها 0.2 متر عند 20° م . باستخدام لية صديومية .

الحل

والحل سيكون التعبير هو

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{\ell c}$$

$$55.4 \times 10^{-2} = \frac{3.62}{0.2 \times C}$$

بالتعويض

$$C = 32.67 \text{ kg m}^{-3}$$

Measurement of Optical activity

قياس النشاط الضوئي

الأجهزة المستخدمة لقياس زاوية الدوران للمواد النشطة ضوئياً تعرف بالبولاريمتر

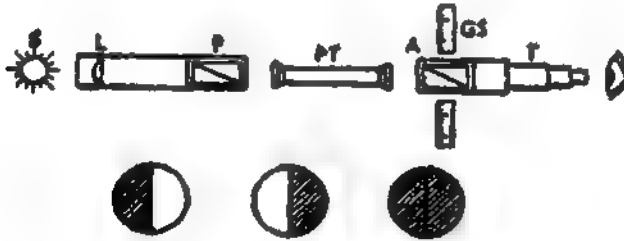
(Polarimeter).

Polarimeter

البولاريمتر

عملية توزيع الأجزاء التي يتكون منها الجهاز والمبينة في الشكل (16)

التخطيطي . ضوء من منبع (S) أحادي الطول الموجي يمر خلال عدسة (L) .



شكل (16)

كما هو مبين في الشكل حيث أشعة الضوء موازية للعدسة (L) ثم تمر خلال المحلل (المستقطب) P . وأنبوبة البولاريمتر (PT) وحتمي المحلل (A) (Analyser) . ويمر المجال بواسطة التليسكوب T . يدور المحلل حتي يعتم الضوء كاملاً . ثم يقرأ بواسطة التدريج (GS) . ثم تملأ الأنبوبة (PT) بالمحلول ثم تدخل في الجهاز ثم ينظر من خلال التليسكوب مرة أخرى . فيرى المجال اللامع . مما يدل على أن السائل له نشاط ضوئي . ثم يدور الجهاز مرة أخرى حتي يعتم المجال كاملاً . ثم يقرأ الجهاز مرة أخرى إذا كان ناحية اليمين أو ناحية اليسار . وعليه تعرف الزاوية للمائل .

Optical activity and Constitution

علاقة النشاط الضوئي والتركيب

توجد علاقة بين النشاط الضوئي والتركيب الذري في الفراغ للجزيء . والاستبدال فمثلا ، ذرات الكربون ، السيليكون ، النتروجين ، الفسفور والكبريت ، المركبات غير العضوية ذات الرابطة التناسقية ، المركبات التي لها نشاط ضوئي يجب ان تأخذ أحد الأشكال التماثلية الآتية :

1 - الذرات غير متماثلة الذرات . كما في شكل (17)

2 - جزيئات غير

متماثلة بناءا على المركز او

السطح التماثل . مثل

مركبات الالين ،

اسبارين داي فينيل.

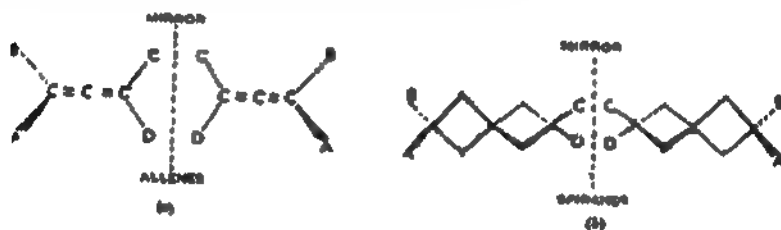
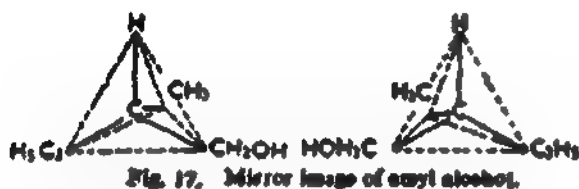
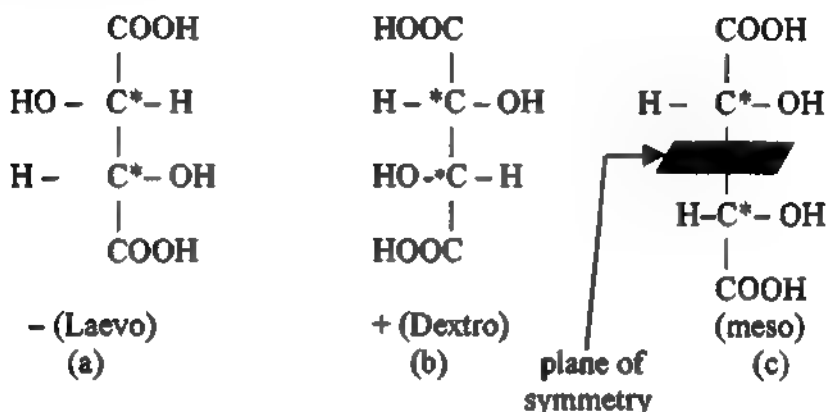


Fig. 18. (a, b & c) Allens spiranes and biphenyls

بعض المركبات والتي تحتوي على عناصر غير متماثلة أيضا توجد على شكلين أحدهما يعطي دوران ناحية اليمين والآخر يعطي دوران ناحية اليسار بنفس الدرجة . الشكل الثالث يتكون من مخلوط من الاشكال الأول مكافئ في الكميات ، وليس له نشاط في الآخر بمعنى يعطل أحدهما على الآخر في : بلية الدوران ويسمى بالمخلوط الراسيمي (racemic mixture) . هذا المخلوط يمكن فصله الي النوعين الأولين . والشكل الرابع

(3) للسؤال

وهو ما يعرف (ميزو) . وهو ما يعرف أيضا بالتوازن الداخلي (يوجد تشابه بين الجزئيات لو قسم الجزئ الى نصفين كل منهما يشبه الآخر ولكن في النهاية ليس له نشاط ضوئي .



شكل (19) [Tartaric acid]

بعض المركبات العضوية الأخرى لها صفة النشاط الضوئي :

مثال حمض اللاكتيك $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ وله دوران نوعي $\pm 3.82 \times 10^{-2}$

وحمض الماندليك $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)-COOH}$ وقيمته مقدارها $\pm 157 \times 10^{-2}$

الاميل الكحول $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH(OH)-CH}_3$ وقيمته قدرها $\pm 59 \times 10^{-2}$

كذلك بعض المركبات غير العضوية والتي تحتوي على عنصر النتروجين ، الفوسفور

الكبريت ، السيليكون على هذا الشكل .

$\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{N}^+ - \text{X}^-$ (quaternaryamm salt.) (nitronium salts)

$\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{P}^+ - \text{X}^-$ (phosphonium salt.)

$\text{R}_1 \text{R}_2 \text{S O}$ (Sulphoxides)

$\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{SiH}$ (trialkyl silanes)

هناك بعض المركبات غير العضوية لها أيضا نشاط ضوئي ، مثل الكوارتز فوق

كلورات البوتاسيوم ، فوق أيودات الصوديوم وهكذا ... هذه المركبات يمكن أن تفقد

هذه الخاصية بمجرد ذوبانها في المذيبات ، ولكن المركبات العضوية لها خاصية ان تعيد

نشاطها مرة أخرى في المحاليل او في الحالة الغازية وهذا يرجع الى نوعية التركيب لها.

ثابت العزل الكهربى ، عزم الاقطاب Dielectric constant and Dipolemoment

ثابت العزل الكهربى للمادة يعتبر من الصفات المهمة للمحاليل ، حيث تبين شكل التركيب للجزيئ . وطبقا لقانون كولومب : الشحنة (F) بين نقطتين (قطبين) (q_1), (q_2)

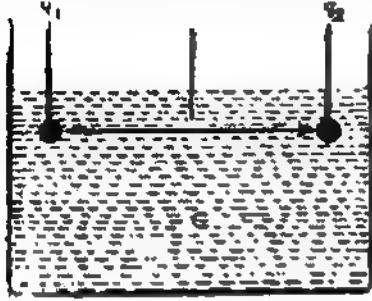


Fig. 20. Definition Coulomb's law

لمسافة ثابتة (r) فى وسط له ثابت عزل (ϵ) يعطى بهذه العلاقة : كما أن الشكل يبين إيجاد قانون كولومب .

$$F = q_1 q_2 / \epsilon r^2$$

ولكن تختزل هذه العلاقة عندما

تكون فى الفراغ

$$F = q_1 q_2 / r^2$$

حيث (ϵ) -- ثابت العزل تساوي

الوحدة.

وثابت العزل (ϵ) للمواد المختلفة تؤثر على قيمة F

لدرجات مختلفة . فلو أن (ϵ) اكبر من الوحدة فإن

الجزئيات الداخلية للوسط تقلل القوة بين الجسيمات

المشحونة الى قيمة أقل منها فى الفراغ . وإذا علم

بأن ثبات العزل للماء تقريبا (80) عند درجات

حرارة الغرفة . إذا هذه تختزل قيمة (F) الموجودة

فى الفراغ بقيمة مقدارها ($1/80$) ، وبالنسبة للبنزين

(2) فيكون التأثير صغير جدا . جدول (6) بعض

قيم العزل الكهربى لبعض المواد الشائعة : عند

درجة 25° م .

جدول (6)

Compounds	ϵ
Acetone	21.2
Benzene	2.28
CCl_4	2.24
Chloroform	4.80
Diethylether	4.30
Ethanol	24.3
Haexane	1.90
Nitrobenzene	34.8
water	78.5

يلاحظ من هذا الجدول أن المواد غير القطبية مثل البنزين ، رابع كلوريد الكربون

لها ثابت عزل كهربى ضعيف بينما المركبات الأخرى القطبية مثل الأسيتون ،

النترونين ، الماء بالطبع لها قيم عالية وهذا يرجع الى شكل التركيب الذري للجزيئ فى

الفراغ .

(3) السؤال

ويقدر ثابت العزل الكهربائي بأخذ إناء فارغ والآخر به السائل المراد تعيين القيمة له . وهي عبارة عن السعة . وبقيمة سعة الوسط على سعة الفراغ للإثنائين لمعطي العلاقة

$$\epsilon = C_{\text{mod}} / C_{\text{vac.}}$$

ولكن ليس من المناسب حساب قيمة الاناء وهو فارغ ، ولكن يؤخذ سائل معلوم ثابت العزل الكهربائي له وليكن البنزين مثلا مع حساب السعات للجهازين (C_2, C_1) وبالقسم

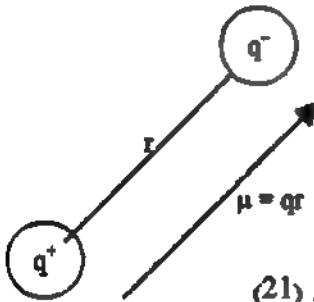
$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

وحيث أن C_2, C_1 يمكن قياسهما بسهولة . بمعلومية السائل القياسي يمكن إيجاد (ϵ) - للسائل المراد تعيينه .

Dipole moment

العزم القطبي

العزم القطبي : هو عبارة عن حاصل الشحنات الكهربائية والمسافة بين متوسط مراكز لشحنات متساوية أحدهما موجب والآخر سالب ويرمز لها بالرمز (μ). بمعنى $\mu = qr$



هذا التعريف يوضح أن ($q \neq 0$) . عبارة عن قطبين أحدهما موجب والآخر سالب $-r$ ترمز المسافة بين هذين القطبين . والعزم القطبي عبارة عن قيمة متجه والتي يمكن تمثيلها بسهم من الموجب الى السالب وبطول السهم .

شكل (21)

العزم القطبي يبين شكل الجزيئي هل هذا لجزيئ قطبي ام غير ذلك . ويساعد في تقدير الجزيئي للمادة .

وفي حساب العزم القطبي . تؤخذ المسافة بالسنتيمتر ، الشحنة بالوحدات الكهربائية الساكنة . والأقطاب تتكون من الإلكترونات ووحداتها بالشحنة الموجبة وكل واحد يأخذ وحدة كهربية ساكنة وقيمتها 4.8×10^{-10} وحدة كهربية ساكنة والمسافة بالانجسترون 10^{-8} . وفي هذه الحالة قيمة العزم القطبي هو $10^{-10} \times 4.8 = 10^{-18} \times$ وحدة كهربية ساكنة سم . أو تساوي 4.8 وحدة ديبي . ولكن القياسات الدولية بالكولوم لكل متر . إذا

(3) الموائيل

الشحنة الكهربائية تساوي $0.1602 \times 10^{-18} \times 4.8 = 10^{-10}$ وحدة كهربية ساكنة والمسافة 10^{-10} متر . ويكون

$$\text{Dipole moment} = 0.1602 \times 10^{-18} \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{Dipole moment} = 16.02 \times 10^{-3} \text{ m c}^* = 4.8 \text{ dehyes}$$

جدول (7) بعض ثوابت العزم لبعض المواد بوحدة ديباي

Molecule	U_D	Molecule	u_D
CH ₄	0	C ₆ H ₆	0.0
CH ₃ Cl	1.85	H ₂	0.0
CH ₃ Br	1.45	CO ₂	0.0
CH ₃ I	1.35	CS ₂	0.0
CHCl ₃	1.15	SO ₂	1.61
CCl ₄	0.0	H ₂ S	1.10
C ₆ H ₅ OH	1.7	H ₂ O	1.85
C ₂ H ₅ OH	1.7	HCl	1.07
C ₂ H ₄	0.0	HBr	0.79
C ₂ H ₆	0.0	NH ₃	1.47

Determination of Dipole Moment

إيجاد العزم للأقطاب

عندما توضع مادة غير قطبية بين لوحين - مكثفات . فإن المسافة الأزاحية بين الشحنة السالبة والنواة الموجبة تعطي ارتفاع إلى حث الاستقطاب (P_i) . ولو أن جزيئات المادة لها . عزم ازدواجي قطبي دائم فإنه يوجد استقطاب موجه (P_o) بالإضافة إلى حث الاستقطاب . تقود عملية الاستقطاب إلى عمل الخط للأقطاب الكهربائية على طول خطوط القوة بين ألواح المكثفات . وعليه فإن مجموع الاستقطاب (P_m) للغاز والبخار يعطي بهذه المعادلة (معادلة كلاوزيوز - موسوتي) .

$$P_m = P_i + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} \quad (\text{Clausius - Mossotti equation})$$

وحيث أن (P_i) - الحث الاستقطابي ، (P_o) - استقطاب موجه . كما عيها ديباي

وهما :

$$P_i \frac{4}{3} = \pi N \alpha$$

(3) السؤال

$$P_0 = \frac{4}{9} \frac{\pi N \mu^2}{kT}$$

وحيث N - عدد أفوجادرو . وثابت الاستقطاب للجزيء α ، μ - العزم القطبي الدائم ، k - ثابت بولتزمان ، T ، درجة الحرارة المطلقة . والآن فإن معادلة كلاوزيوس - موسوتي يمكن إعادة كتابتها كما يلي :

$$P_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{M}{d} \pi N \alpha + \frac{4}{9} \frac{\pi N \mu^2}{kT}$$

$$= \frac{4}{9} \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

هذه العلاقة تشبه علاقة أو معادلة ديبي :

مثال : ثابت العزل الكهربائي لمركب الهكسان الحلقي هي 2.033 ، معامل الانكسار (D-line) هي 1.427 وكثافته 778.4 ك جرام/م³ عند درجة حرارة 20° م .
علما بأن الوزن الجزيئي 84.16 × 10⁻³ ك جرام . احسب الاستقطاب المولاري باستخدام معادلة كلاوزيوس .

الحل

$$P_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$$

وبالتعويض

$$= \frac{2.033 - 1}{2.033 - 2} \frac{84.16 \times 10^{-3} \text{ kg mole}^{-1}}{778.4 \text{ kg m}^{-3}}$$

$$= 2.769 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$$

وبواسطة العلاقة

$$P_m = [R_m] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

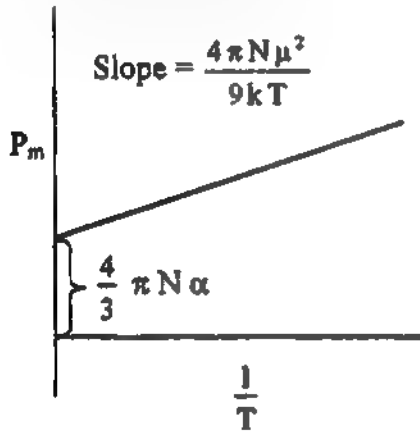
$$= \frac{(1.427)^2 - 1}{(2.775)^2 + 2} \frac{84.16 \times 10^{-3}}{778.4}$$

$$= 2.775 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$$

وعليه فإن الفرق بين القيمتين باستخدام المعادلتين يمكن إهماله وإلى حد ما تقريبا متساويين ، مما يدل على أن المركب غير قطبي .

طرق حساب العزم القطبي المزدوج Determination of dipole moment

1 - طريقة علاقة البخار بالحرارة 1 - Vapour-temperature method



شكل (22)

من المعلوم أن الجزيئات في الحالة الغازية تكون على مسافات بعيدة ولا يوجد حث للتأثير الكهربائي على الجزيئات المتلامسة ولهذا فإن (μ) ، (α) يمكن اعتبارهما ثابت .

فمن الممكن تقسيم كل من (μ) ، (α) باستخدام المساواة

$$\frac{4}{3} \pi N (\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})$$

ويرسم العلاقة كما في الشكل (22) مقابل $\frac{1}{T}$. يعطي خط مستقيم زاوية ميل

قدرها $\frac{4}{9} \frac{\pi N \mu^2}{k}$. يقابله جزء مقطوع قيمته $\frac{4}{3} \pi N \alpha$. إذا

$$\mu = \sqrt{\frac{9kS}{4\pi N_A}}$$

حيث S - زاوية الميل وبالتعويض عن ثابت بولتزمان 1.38×10^{-16} ارج مول⁻¹

درجة⁻¹ ، π ، N نحصل على :

$$\mu = 0.0128 \times 10^{-18} \sqrt{S} \text{ (slope) esu.cm}$$

$$= 0.0128 \sqrt{S} \text{ D (debye).}$$

2-Refracton method

2 - طريقة الانكسار

معادلة كلاوزيوس - موسوت

$$P_m = P_i + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$$

ومن علاقة ديبي

$$P_o = \frac{4}{9} \frac{\pi N}{kT} \mu^2$$

$$P_m = P_i + \frac{4}{9} \frac{\pi N}{kT} \mu^2$$

$$\text{Or } u^2 = P_m - P_i \frac{9}{4} \frac{kT}{\pi N}$$

$$u = 0.0128 \sqrt{(P_m - P_i)T} \text{ debye}$$

فلو هيئت (P_m) معادلة $P_m = P_i + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$ عند أى درجة حرارة،

(P_i) من معامل الانكسار باستخدام أشعة تحت الحمراء وتطبيق المعادلة = $[R_M]$

$$\text{يمكن حساب } (\mu) \text{ باستخدام المعادلة الشتقة . } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha = P_i$$

مثال : عزم الاذواجي القطبي لمركب HF هو 6.3422×10^{-30} م كولوم . المسافة بين

الشحنات 6.3422×10^{-10} م . احسب مقياس الرابطة الأيونية (H - F) .

الحل :-

$$\mu_{\text{ionic}} = (0.1602 \times 10^{-18} \text{C}) (0.917 \times 10^{-10} \text{m}) = 14.96 \times 10^{-30} \text{ mC}$$

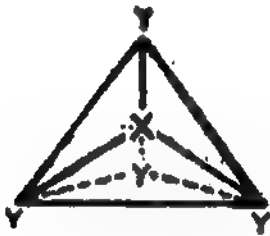
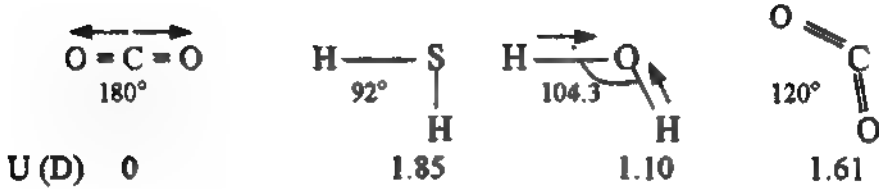
$$\text{percentage ionic character} = \frac{\mu_{\text{obs}}}{\mu_{\text{ionic}}} = \frac{6.3422 \times 10^{-30}}{14.69 \times 10^{-30}} \times 100 = 43.17 \%$$

3 - التحقيق عن المركبات العضوية التي لها أربطة زوايا والتركيب الجزيئي :

توجد بعض المركبات العضوية هنا التي تفسر القياسات التطبيقية للمعزم القطبي .

فمثلا ثاني اكسيد الكريون يعتبر المعزم صفر بالرغم من أن الاكسوجين والكربون مختلفا في السالبة الكهربائية. وهذا يرجع الى الجزيئات التماثلية الخطية المتواجدة والذي يرجع الى

الرابعة (C = O) والتي تلاشى بعضها بواسطة الاضافية الاتجاهية ، ولكن بالنسبة للماء ، كبريتيد ، وثاني اكسيد الكبريت يوجد اختلاف فى العزم بناء على أن هذه المواد فى تركيبها لها زاوية .



Dipole moments and configurations of CH_4 and CCl_4 .

كما أن المركبات مثل رابع كلوريد الكربون ، الميثان العزم القطبي صفر ، مع العلم بأن هذه المركبات ليست خطية الجزئ أو التركيب ، وأن هذه المركبات رباعية الشكل (المسطح) ، وهذا يعني بأن العزم يلاشى بعضه البعض بواسطة هذه الأربطة شكل 23 . كما أن البنزين ومشتقاته شكل (24) تلاحظ أنه باراً

ثنائي كلورو بنزين P-dichloro

benzene ، trichloro-benzene - العزم

صفر ، حيث أن عزم الرابطة C-Cl موجه الى سطح حلقة البنزين ، ولهذا فإن زاوية التوجيه مساوية صفر . بينما عزم المركب باراً ثنائي هيدروكسي بنزين . P-dihydroxy benzene عكس ماسبق ، حيث تشير الرابطة الهيدروكسيلية ليست على المستوي للحلقة . ولكن موجه الى قيمة زاوية ، مما يؤكد وجود عزم .

The Solid State

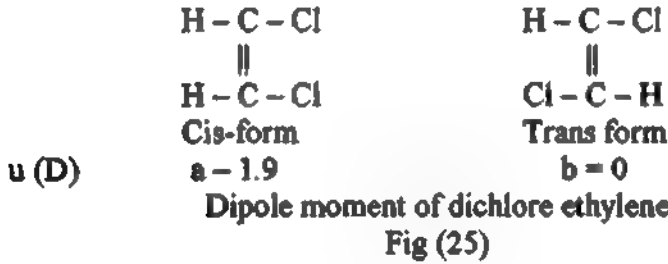


Dipole moment of benzene and its derivatives

4 - استخدام هذه الدراسة لتحقيق تجسيم المركبات المماثلة الجزيئات :

4. For stereoisomerism in organic chemistry

عملية البحث في هذا الموضوع وهو دراسة العزم القطبي أكد لنا أن المركبات للأشكال المقابلة أو التي لها تماثل في التركيب الجزيئي والتي لها اتجاه واحد في التركيب البنية تعطي زاوية وعزم قطبي وهذه المركبات التي يعني بها (Cis-form) ، بينما المركبات الأخرى غير متماثلة التركيب الجزيئي لها ويعني بها (Trans-form) لا تعطي عزم قطبي . أي صفر . شكل (25) . يدل على أن المركب (a) Cis-form له قيمة (1.9) ، بينما الآخر (trans-form) له قيمة صفر .



أسئلة على باب السوائل

1 - ما المقصود بمعامل اللزوجة ، عين وحدات اللزوجة بوحدة (SI) (CGS) عندما

تكون $\eta = \frac{p\pi r^3 t}{8VL}$. ثم اوصف طريقة لقياس اللزوجة لسائل .

2 - ماذا تفهمه من معامل اللزوجة لسائل ؟ ، بين كيف يمكن قياس لزوجة سائل باستخدام فيسكومتر أوستفالد .

3 - عرف التوتر السطحي ، اشرح بالتفصيل تجربة طريقة ارتفاع السائل في الأنبوبة أو طريقة التنقيط لقياس التوتر السطحي .

4 - اشرح الطرق الخاص لقياس الضغط البخاري لسائل .

5 - عرف العبارات الآتية :

أ - التوتر السطحي ب - اللزوجة ج - الضغط البخاري مع التوضيح

علاقة الحرارة بالضغط مستعينا بالرسم إذا لزم الأمر لبعض الأمثلة .

- 6 - ماذا يقصد بمعامل الإنكسار : كيف يستخدم جهاز آبي للإنكسار لقياس إنكسار سائل وما هي الأجزاء الأساسية في جهاز آبي ؟
- 7 - ماذا تفهم من معامل الإنكسار لمادة ، وما هو الأساس لقياس بول فريش للإنكسار .
- 8 - بين كيف يمكن بالضبط تعيين معامل الإنكسار الجزيئي لسائل ، ماهو تأثير الضغط على نقطة الغليان لسائل . أوصف طريقة رامساي ويونج.
- 9 - ماهو النشاط الضوئي في مفهومك لمادة ؟ ، بين كيفية قياسه ، وماهي أهمية قياساته في الكيمياء .
- 10 - العزم القطبي الأزدواجي لمركب فلوريد الأيدوجين 5.8415×10^{-30} م كولوم . وطول الرباط 1.275×10^{-10} م ، وقيمة الشحنة 1.275×10^{-18} كولوم لكل شحنة احسب النسبة المئوية الأيونية للرباط (H - F) .
- 11 - ماهو العزم الأزدواجي القطبي ؟ كيف يعين عمليا ؟ . اشرح باستخدام قياسات العزم القطبي في إيجاد تركيبة المواد المضوية وغير المضوية .
- 12 - معامل الإنكسار لرابع كلوريد اليثان هو 1.4573 ، وكثافته 1.525 جرام/سم³ عند 20° م . إذا علم أن الوزن الجزيئي هو 153.84 جرام/مول . احسب معامل الإنكسار المولاري .
- 13 - قيمة $[\alpha]_D^{20}$ لمركب كربوهيدرات (لاكتون) هو 55.4×10^{-2} م²/ك جرام⁻¹ ماهو التركيز للمادة لمعطي دوران 7.24° في أنبوبة طولها 0.2 متر عند 20° م باستخدام لبة بخار صوديوم .
- 14 - كثافة حمض الخليك هي 1.046 جرام/سم³ . معامل الإنكسار هو 1.3715 عند 20° م . والوزن الجزيئي 60.05 . احسب الانكسار المولاري .
- 15 - أعطيت هذه العلاقة :

$$P_{cm} \text{ mole}^{-1} = \frac{M}{d} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

حيث بالنسبة لمركب CH_3Cl (غاز) كانت $P = 90 \text{ سم}^3 \text{ مول}^{-1}$ عند $\frac{1}{T}$ تساوي 0.004 ، والجزء المقطوع 50 سم³ مول⁻¹ حتي $\frac{1}{T} = \text{صفر}$.

أ - احسب μ ، α

ب - احسب ثابت المزل عند 500 فهرنهيت وضغط جو 20.

المباني الموائع

الحالة الغازية

The Gaseous State

تتميز الغازات بالسلوك المتشابه وعدم وجود شكل أو حجم معين لها . ومن صفاتها أيضا صغر كثافتها ولزوجتها مما يؤدي إلى سهولة انتشارها وقدرتها على ملء الفراغ أو الوعاء الحاوي مما يجعل جزيئاتها حرة الحركة . كما أن قوة التجاذب بين الجزيئات تكاد لا تذكر أو مهملة . كما أنه يمكن لجميع الغازات أن تمتزج بعضها البعض امتزاجا تاما بدون حدود وتكون مخاليط متجانسة .

وفي هذا الباب سوف نتناول في دراستنا السلوك الملاحظ للغازات وقد يلزم في دراستنا إدخال تعريف (الغاز المثالي) وهو ذلك الغاز الذي يمكن وصف خواصه بالضبط عن طريق قوانين خاصة (بتأثير الحرارة والضغط والحجم) وهذه القوانين تعرف بقوانين الغاز المثالي وبالنسبة لتأثير المتغيرات الثلاث (الضغط ، الحرارة ، الحجم) ، فإنه يجب أبقاء أحدهما ثابتا حتى يمكن استنباط تأثير الثاني على الثالث . وفيما يلي وصف القوانين التي تشرح سلوك الغاز .

1 - Boyle's law (1662)

1 - قانون بويل (1662)

ينص هذا القانون على "أنه عند درجة حرارة ثابتة ، يتناسب حجم مقدار معين من غاز مع ضغطه تناسباً عكسياً" . ويمكن التعبير عنه رياضيا كما يلي :

$$V \propto \frac{1}{P}, \text{ if } T \text{ is held constant}$$

$$\text{Or } VP = \text{constant (K)} \quad -1$$

حيث V حجم الغاز ، P ضغطه ، T درجة الحرارة . وكما هو ملاحظ من الشكل الرياضي للقانون أن حاصل ضرب قيمة حجم الغاز في ضغطه يساوي مقدار ثابت عند درجة حرارة ثابتة . ويمكن تمثيله محصلة قانون بويل بيانيا كما في الشكل (1) برسم علاقة بين

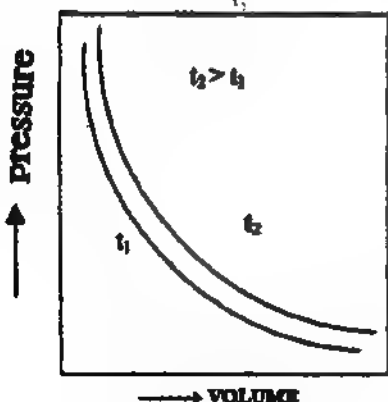


Fig.1 . P.V. plot for a constant mass of gas.

(4) الحالة الغازية

الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة (عملية ايزوثيرمالية) وبالنسبة لكتلة معينة من غاز عند ضغط (P_1) وحجم (V_1) ابتدائي ثم تحولت من هذه الحالة الى حالة أخرى (P_2) وحجم (V_2) عند ثبوت درجة الحرارة فان :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{constant at constant T} \quad -2$$

يؤكد العلاقة السابقة

2 - قانون شارل (1787)

من الملاحظ أن جميع المواد تتمدد عند تسخينها ويتفاوت مقدار التمدد من مادة لأخرى . وبصفة خاصة فإن الغازات تتمدد أكثر من المادة الصلبة أو السائلة . وفي عام 1787م عبر شارل عن تغير حجم الغاز مع تغير درجة الحرارة عند ثبوت الضغط بالقانون التالي :

تزداد كمية معينة من أي غاز أو تنكمش بمقدار ثابت يعادل $\frac{1}{273}$ من درجة الغاز عند درجة الصفر عند رفع درجة الحرارة أو ضغطها بمقدار درجة واحدة مئوية وذلك عند ثبوت الضغط .

ويمكن برهنة هذا القانون رياضيا على هذه الصورة ، نفترض أن حجم الغاز عند درجة الصفر هي (V_0) وسخن الغاز ، فانه طبقا لقانون شارل .

$$\text{Volume at } (V_1) \text{ at } t_1^\circ\text{C} = \left(V_0 + \frac{273 + t_1}{273} \right) \text{ml}$$

$$\text{or} \quad V_1 = V_0 \left(\frac{273 + t_1}{273} \right) \text{ml} \quad -3$$

وبالمثل عند خفض درجة الحرارة فسان حجم الغاز ينكمش ويكون سياق القانون رياضيات كالآتي :

$$\begin{aligned} \text{Volume at } -273^\circ\text{C} &= \left(V_0 - \frac{273V_0}{273} \right) \text{ml} \\ &= (V_1 - V_0) = \text{zero ml.} \end{aligned}$$

أي أنه عند -273°K سوف يصبح حجم الغاز مساويا للصفر . وفي مثل هذه الحالة لا يمكن حدوثها لقانون التحويل الكتلي (الكتلة لا يمكن تحطيمها أو تخليقها).

(4) الحالة الغازية

والمقدار $TK = (273 + t)$ حيث t, T هما درجتا الحرارة المطلقة (كلفن) ودرجة الحرارة علي التدرج المئوي علي التوالي . ودرجة الحرارة المطلقة نرسم لها بالرمز (K) كلفن .

$$V_2 = V_0 \left(\frac{273 + t_2}{273} \right) \text{ml} \quad -4$$

وبقسمة العلاقة (3) علي (4) نحصل علي :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273 + t_1}{273 + t_2}$$

or $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{constant} \quad -5$

وبذلك يمكن التعبير عن قانون شارل كما يلي "يتناسب حجم مقدار معين من غاز تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة عند ثبوت الضغط ."

$V \propto t$ if P is kept constant

or $\frac{V}{T} = \text{constant}$

$$V = K_2 T \quad -6$$

القانون العام للغازات (الجمع بين المتغيرات الثلاث في قانون واحد) :

إذا فرض أن لدينا كمية معينة من غاز في حالتها الابتدائية عند درجة T_1 ، وضغط P_1 ، حجم V_1 ثم تغير إلي الحالة الثابتة عند P_2, V_2, T_2 فإن سياق هذا التغير يمكن أن يحدث علي الخطوات التالية :

أولاً : يحدث التغير في الضغط P_1 إلي P_2 فينكمش حجم الغاز من V_1 إلي \bar{V} (عند درجة حرارة T ثابتة) وتبعاً لقانون بويل يكون :

$$P_1 V_1 = P_2 \bar{V} \quad \therefore \bar{V} = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

ثانياً : يسخن الغاز من الحالة السابقة P_2, T_1 إلي الحالة النهائية V_2, T_2, P_2 حيث P_2 تظل ثابتة أي بتغير الحجم من \bar{V} إلي V_2 تتغير درجة الحرارة من T_1 إلي T_2 عند ضغط ثابت وطبقاً لقانون شارل .

$$\frac{\bar{V}_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ or } \bar{V} = \frac{V_2 T_1}{T_2} \quad -7$$

وبربط الخطوط الاولى والثانية نحصل علي :

$$\frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{V_2 T_1}{T_2}$$

وبتعديل بسيط في المعادل الأخيرة

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ or } \frac{PV}{T} = \text{constant} = K' \quad -8$$

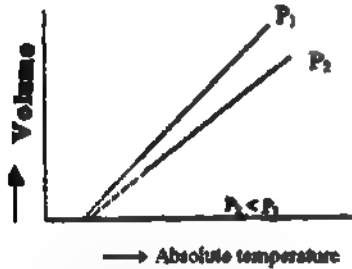
وهذه ما تعرف بتلك العلاقة قانون الغاز (K) ثابت بالنسبة لأي كمية من الغاز

The gas constant

ثابت الغاز

من المعادلة $PV = K'T$ تعتمد قيمة الثابت K' علي (I) كمية الغاز (ii) الوحدات المستخدمة للتعبير عن المتغيرات الثلاث الضغط ، الحجم ، درجة الحرارة . ومن الملاحظ عند ثبوت درجة الحرارة أو الضغط ، فإن أي زيادة في كمية الغاز فباتالي يتبعه زيادة في الحجم وبالتالي يتبعه تغير في قيمة الثابت K' .

ومن الواضح أن الثابت (K') يتناسب طرديا مباشرة لعدد مولات للغاز الواحد في الحجم عند ثبوت T, P ولكن لا يعتمد علي طبيعة الغاز .



$$K' \propto n \text{ (moles of gas)}$$

Fig. 2. V, T. Plot for a constant mass of gas.

$$\text{Or } K' = nR$$

حيث R الثابت العام للغاز ، ومن الواضح أن حجم الغاز ما هو الا دالة خطية لدرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغط . كما هو موضح في الشكل (2) الذي يمثل العلاقة (V) مقابل درجة الحرارة عند ثبوت الضغط . ويوضح الشكل حدوث التغير في الحجم بتغير درجة الحرارة المطلقة عند ضغطين P_1, P_2 ثابتين وأن $P_2 < P_1$ ولذلك فإن قيمة K' تختلف باختلاف قيمة الضغط . ويلاحظ وجود خط مستقيم لكل قيمة من قيم الضغط ، وكل خط في هذه الحالة يمرر بالايزوبار (Isobare) ولكل منهما ميل تقل قيمته مع انخفاض الضغط .

(4) الحالة الغازية

The constant volume law

قانون الحجم الثابت

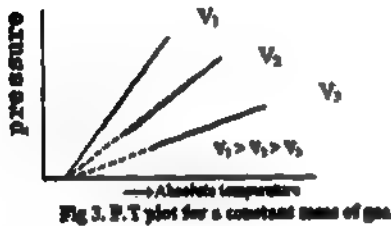
إذا سخن حجم معين من غاز في إناء مغلق أن الحجم في هذه الحالة لا يتمدد ولكن الجزيئات سوف تتحرك أكثر مما كانت عليه في الحالة السابقة ويزداد التردد وشدة الضربات مع الجدار أو مع جزئ آخر (violent collisions) ويعني ذلك أن الضغط سوف يزداد وبمعبر عن تلك (العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم) وبالتعبير التالي (بالنسبة لكتلة معينة من غاز ، يتناسب ضغطها تناسباً طردياً مع درجة حرارتها المطلقة عند ثبوت الحجم وبمعبر عنه رياضياً كما يلي .

$$P \propto T$$

$$P = KT \text{ if } (V) \text{ is constant}$$

$$\text{or } P/T = K \quad -9$$

حيث K ثابت الغاز بالنسبة لحجم معين منه ويتغير بتغير الحجم عند درجات حرارة مختلفة وعموماً يمكن كتابتها علي هذه الصورة :



$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

ويرسم العلاقة بين الضغط مقابل درجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم نحصل علي خط مستقيم شكل رقم (3) وكل خط في المنحني (isochore) له ميل معين ويكون الميل أقل عندما يكون الحجم أكبر .

مثال : عينة من غاز تحتوي علي 360 ml تحت ضغط 0.750 ضغط جو . ماهو حجم العينة عند ضغط 1.00 ضغط جو . مع اعتبار الحرارة ثابتة

الحلـ

$$V_i = 360 \text{ ml} \quad P_i = 0.750 \text{ atm}$$

$$V_f = ? \text{ ml} \quad P_f = 1.00 \text{ atm}$$

$$? \text{ ml} = 360 \text{ ml} \frac{0.750}{1.00} = 270 \text{ ml.}$$

$$P_f V_f = P_i V_i \quad \text{وذلك باستخدام القانون}$$

(4) لحظة الغازية

مثال : عينة من غاز حجمها 75.0ℓ عند ضغط جو (5) ودرجة الصفر $0.^\circ\text{C}$. ضغط الغاز الي الحجم النهائي 30.0ℓ فما هو الضغط النهائي .

الحلـ

$$V_i = 75 \ell \quad P_i = 5.00. \text{ atm}$$

$$V_f = 30 \ell \quad P_f = ? \text{ atm}$$

$$? \text{ atm} = 5.00 \frac{75 \ell}{30 \ell} = 12.5 \text{ atm.}$$

مثال : عينة من الغاز حجمها 79.5 ml عند 45°C . فما هو الحجم عند 0°C عند ثبوت الضغط .

الحلـ

$$V_i = 79.5 \text{ ml } \ell \quad t = 45^\circ\text{C}$$

$$V_f = ? \text{ ml} \quad P_f = 0^\circ\text{C}$$

$$V_f = V_i \frac{T_f}{T_i} = 79.5 \frac{273}{318} = 68.2 \text{ ml}$$

مثال : وعاء سمته 10 ml مملوء بغاز عند ضغط 2 ضغط جو عند درجة حرارة صفر. فما هي درجة الحرارة التي تجعل الضغط المؤثر داخل الوعاء 2.5 ضغط جو .

الحلـ

$$V_i = 10.0 \ell \quad P_i = 2.00. \text{ atm} \quad T_i = 273 \text{ k}$$

$$V_f = 10.0 \ell \quad P_f = 2.5 \text{ atm} \quad T_f = \dots \text{ k} ?$$

$$? ^\circ\text{K} = 273 \times \frac{2.50}{2.00} = 341 \text{ K}$$

مثال : حجم عينة من الغاز 462 ml عند 35°C وضغط 1.15 ضغط جو . احسب الحجم عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (STP) .

الحلـ

$$V_i = 462 \text{ ml} \quad T_i = 308 \text{ k} \quad P_i = 1.15 \text{ atm k}$$

$$V_f = ? \text{ ml} \quad T_f = 273 \text{ k} \quad P_f = 1.00 \text{ atm}$$

$$V_f = V_i (P_i / P_f) (T_f / T_i) = 462 \text{ ml} \left(\frac{1.15 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}} \right) \left(\frac{273}{308} \right) \\ = 471 \text{ m } \ell$$

(4) الحالة الغازية

Determination of (R) Gas constant إيجاد قيمة الثابت العام للغازات

يعرف R بالثابت العام للغازات نظرا لأنه يأخذ قيمة ثابتة لجميع الغازات ، ويمكن كتابة المعادلة علي هذه الصورة .

$$PV = nRT \quad \text{at } n = 1 \text{ mole} \quad -10$$

وتعطي المعادلة السابقة العلاقة بين المتغيرات P, T, V, n وتسمى بمعادلة الحالة (Equation of state) وبفرض أن قيم كل المتغيرات معلومة فإن الثابت (R) يمكن إيجاده .

$$R = \frac{\text{pressure} \times \text{volume}}{\text{Temperature} \times \text{No. of moles}}$$

وحيث أن الضغط هو القوة علي وحدة المساحات أي

$$P = \text{Force per unit area}$$

$$R = \frac{\text{Force}}{\text{area}} \times \frac{\text{volume}}{\text{Temperature} \times \text{No. of moles}}$$

$$= \frac{\text{Force}}{(\text{length})^2} \times \frac{\text{pressure} \times \text{volume}}{\text{Kelvin} \times \text{No. of moles}}$$

$$= \frac{\text{Energy (work)}}{\text{Kelvin} \times \text{No. of moles}} = \text{Energy K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

ويمكن حساب القيمة العددية للثابت (R) من المعادلة $PV = nRT$ بالتعبير عن الضغط بالجو ، ودرجة الصفر المئوي ، والحجم الذي يشغله 1 مول من غاز $n=1$ الذي يساوي عدديا 22.4 لتر وبالتالي ، فإن القيمة تتغير باستخدام الوحدات للضغط والحجم .

$$R = \frac{1(\text{atm}) \times 22.4 \text{ litre}}{1(\text{mole}) \times 273\text{K}} = \text{Energy K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

ومن الجدير بالذكر أن قيمة (R) تتغير بتغير الوحدات المعبرة عن الحجم والضغط ، فإذا عبرنا عن وحدات P بالنيوتن علي المتر المربع والحجم بالمتر³ فإن قيمة الثابت (R) تصبح

$$P = 101300 \text{ N m}^{-2} \quad n = 1 \text{ mole}$$

$$V = 0.0224 \quad (1 \text{ Litre} = 10^{-3} \text{ m}^3)$$

$$\therefore R = \frac{101300 \text{ N m}^{-2} \times (\text{atm}) \times 0.0224 \text{ m}^3}{1(\text{mole}) \times 273 \text{ K}}$$

$$= 8.3143 \text{ N m K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$= 8.3143 \text{ N m K}^{-1} \text{ mole}^{-1} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (\text{J} = \text{Nm}) \text{ حيث}$$

ومن العلوم أن كل واحد سعر حراري يكافئ شغلا قدره 4.18 جول

$$R = \frac{8.3143}{4.18} = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

مثال : 400 cm^3 من غاز عند 27°C وضغط قدره 95 KNm^{-2} احسب الحجم عند درجة 0°C وضغط قدره 101.3 KNm^{-2} .
الحل

$$P_1 = 95 \text{ K N m}^{-2}$$

$$P_2 = 101.3 \text{ KNm}^{-2}$$

$$T_1 = 273 + 27 = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 \text{ K}$$

$$V_1 = 400 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = ?$$

بتطبيق القانون :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{95 \times 400}{300} = \frac{101.3 \times V_2}{273}$$

مثال : ما هو الحجم الذي يشغله 16 جم من الاكسوجين عند 25°C وضغط قدره 750 م .

الحل

$$P = \frac{750}{760} = 0.986 \text{ atm}, R = 0.08211 \text{ L.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$n = \frac{16}{32} = 0.5 \text{ mole}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.5 \times 0.0821 \times 298}{0.986} = 12.4 \text{ Litres}$$

(4) الحالة الغازية

مثال : احسب عدد جزيئات الايدروجين الموجودة في 18 لتر من الغاز تحت ضغط 700 mm مع درجة حرارة 27°C .

الحل

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{700/760 \times 18}{0.0821 \times 300} = 0.673 \text{ mole}$$

مثال : احسب الوزن الجزيئي لمركب هيدروكربون حيث يزن 7.53 جم ويحتل حجما قدره 2.31 لتر عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة .

الحل

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

Where $n = m/M = \text{mass} / \text{molecular weight}$

$$P = 1 \text{ atm} \quad V = 2.31 \text{ litre}$$

$$R = 0.0821 \text{ litre} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$T = 273 \quad m = 7.53 \text{ g}$$

$$M = \frac{7.53 \times 0.0821 \times 273}{1.0 \times 2.31} = 73 \text{ gm/mole}$$

مثال : عند أي ضغط عندما 0.250 مول من غاز (N_2) يحتل 10 ل عند 100°C .

الحل

$$P = ? \text{ atm} \quad V = 10.0 \text{ l} \quad n = 0.250 \text{ mol}, \quad T = 373 \text{ K}$$

من القانون

$$P = (10.0) = 0.250 \text{ mol} (0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}) / \text{K} \cdot \text{mol} (373 \text{ K})$$

$$P = 0.766 \text{ atm}$$

مثال : كم عدد المولات الموجودة لأول اكسيد الكربون في 500 ml من عينة لأول اكسيد الكربون المحتوية عند 50°C وضغط جو 1.50 .

الحل

$$PV = nRT$$

$$(1.5 \times 0.500 \text{ L}) = n (0.0821 \text{ L.atm/ K/mol} \times 323 \text{ K})$$

$$n = 0.0283 \text{ mol}$$

Avogadro's Law

قانون أفوجادرو

"جميع الغازات المثالية التي تشتمل علي نفس العدد من المولات عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة سوف تشغل حجوما متساوية " وقد لوحظ تجريبيها بالنسبة للغازات المثالية التي تتبع قانون بويل وشارل عند الظروف القياسية من T, P أن واحد مول يشغل حجما قدره 22.414 لترا . وان المول الواحد من الغاز يحتوي علي 6.023×10^{23} جزيئ ويعرف هذا الرقم بعدد أفوجادرو ويرمز له بالرمز N_A .

مثال : احسب كتلة الاكسوجين عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة .

الحل

$$\text{Mass of oxygen} = \frac{\text{Mol.wt}}{N_A} = \frac{32}{6.02 \times 10^{23}} = 5.31 \times 10^{-23} \text{ gm}$$

مثال : ماهو الحجم المروض عند 2.0 ضغط جو ودرجة حرارة 27°C من 10.0 g من ثاني اكسيد الكربون .

الحل

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

$$(2.0 \text{ atm}) V = \left(\frac{10}{44 \text{ g/mol}} \right) 0.0821 \text{ L. atm / K. mol} \times 300 \text{ K}$$

$$V = 2.80 \text{ L}$$

مثال : ماهي كثافة غاز النشادر (NH_3) عند 100°C وضغط جو 1.15 .

الحل

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

من القانون

أو

(4) الحالة الغازية

$$PV/g = \frac{RT}{M} \text{ or } \frac{g}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$\text{الكثافة } g/V = \frac{(1.15 \text{ atm})(17.0 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ Latm/K.mol}) 373 \text{ K}}$$

$$= 0.638 \text{ g/l}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية (1801) Dalton's Law of partial pressures
 " عند خلط غازين أو أكثر في أناء واحد بحيث لا يتفاعلان كيميائياً ، فإن كلا منهما سوف يكون له ضغط جزئي ، وينشأ عن الغازين معا ضغط كلي . ويكون الضغط الكلي لتلك الغازات التي لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها مساوياً لمجموع الضغوط الجزئية الناشئة من كل غاز في الخليط لو شغل كل منها الحجم بمفرده ."
 أي أن

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 \dots + P_N$$

حيث P_1, P_2, P_3 الضغط الجزئي للغازات المكونة للخليط ، ولو اعتبرنا أناء حجمه V يحتوي علي مجموعة من غازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها ، وأن n_1, n_2, n_3 عدد المولات لكل غاز عند درجة حرارة T ، فإذا شغل كل غاز الحجم بمفرده فإنه يمكن تحديد الضغط الجزئي لكل غاز من العلاقات التالية :

$$P_1 = n_1 \left(\frac{RT}{V} \right) \quad (a)$$

$$P_2 = n_2 \left(\frac{RT}{V} \right) \quad (b)$$

$$P_3 = n_3 \left(\frac{RT}{V} \right) \quad (c)$$

$$\therefore P_{\text{total}} = n_1 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_2 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_3 \left(\frac{RT}{V} \right)$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3) \left(\frac{RT}{V} \right)$$

$$= n_i \left(\frac{RT}{V} \right) \quad (d)$$

-13

وبقسمة كل من المعادلات (a, b, c) علي المعادلة (6) نحصل علي :

$$P_1 = \frac{n_1}{n_i} P_{\text{total}}$$

$$P_2 = \frac{n_2}{n_i} P_{\text{total}}$$

$$P_3 = \frac{n_3}{n_i} P_{\text{total}}$$

وتعرف كل $\frac{n_1}{n_i}$, $\frac{n_2}{n_i}$, $\frac{n_3}{n_i}$ من القيم بالكسر المولي للغاز (mole fraction) ويمكن أن نرمز له بالرمز (X).

$$P_1 = X_1 P_T, \quad P_2 = X_2 P_T \quad \& \quad P_3 = X_3 P_T$$

ونجد من المعادلة الاخيرة ان الضغط الجزئي لأي مكونة غازية في خليط غاز يساوي الكسر المولي لتلك المكونة مضروباً في الضغط الكلي للخليط .

قانون جراهام للانتشار

من المعلوم أن الغازات لها ميل وقدره علي ملء الفراغ والانتشار فيه . فقد لاحظ جراهام (1829) أن هذا الانتشار للغاز لا يعتمد علي الجاذبية ولكن يعتمد علي كثافة الغاز وأن الغازات تنتشر بمعدل يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها . ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً كما يلي :

$$r \propto \frac{1}{\sqrt{d}}$$

حيث (r) معدل الانتشار ، (d) كثافة الغاز .

وإذا كان معدل إنتشار غازين مختلفين هما r_1, r_2 وكثافتهما علي التوالي d_1, d_2 فانه يمكن صياغة القانون كما يلي .

$$r_1/r_2 = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

وحيث أن الكثافة تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي فان الشكل الأخير للمعادلة

يصبح

$$r_1/r_2 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث M_1, M_2 الوزن الجزيئي لكل غاز علي الترتيب .

مثال : احسب النسبة بين سرعتي انتشار غاز الهيدروجين والاكسوجين ، علما بأن الاوزان الجزيئية هي 2 ، 32 علي الترتيب .

الحل —

$$r_1/r_2 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أى أن معدل سرعة غاز الهيدروجين أكبر من سرعة غاز الاكسوجين بمقدار أربع مرات . وأيضا نجد أن سرعة انتشار غاز معين تتناسب عكسيا مع الزمن اللازم للغاز لكي يقطع مسافة معينة . بمعنى أن الغاز الذي زمن انتشاره أكبر تكون سرعة انتشاره أقل وعلي ذلك يصبح القانون كما يلي :

$$r_1/r_2 = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث t_1, t_2 هما الزمان اللان انتشار الغازين علي الترتيب أي أن :

$$r_1 \propto \frac{1}{t_1} \quad r_2 \propto \frac{1}{t_2}$$

ويمكن استخدام قانون جراهام للانتشار في بعض التطبيقات نذكر منها :

1 - فصل مخاليط الغازات عن بعضها ، كما استخدمت في فصل مخاليط النظائر المشعة (يورانيوم 235 ، يورانيوم 238) لتحضير وقود الافران الذرية نظرا لأهمية العنصر الاول وقابليته للانشطار .

2 - تمهين كثافة الغازات ، وأوزانها الجزيئية . وتختلف عملية الانتشار (diffusion) عن عملية الاندفاع ، حيث تدل الاولى علي انتشار غاز مع غاز آخر . والثانية - اندفاع الغاز من خلال فتحة ضيقة (Effusion) .

Kinetic Theory of Gases

النظرية الحركية للغازات

نحن الآن بصدد دراسة قوانين الغاز التي تصف السلوك العام للغازات ، ولشرح سلوك الغازات فقد أعلن بيرنولي (1738) النظرية الكينماتيكية والتي تنص علي أن "الغاز يتكون من عدد كبير من الجزيئات في حركة مستمرة في الفراغ ، ويعتبر بيرنولي أول من استنتج أن الضغط الموجود هو ناتج عن ضربات جزيئات الغاز علي جدار الاناء . كما تعتبر تلك النظرية بادرة لكلاوزيوس (1857) لإشتقاق المعادلة الحركية كما أنه برهن علي معظم قوانين الغاز من هذه المعادلة .

وفيما بعد اعتبرت هذه النظرية مجالاً للدراسة لكل من ماكسويل ، بولتزمان ، فاندرفال .

والفروض الأساسية لهذه النظرية كما يلي :

- 1 - يتكون الغاز من عدد كبير من جسيمات صغيرة الحجم تعرف بالجزيئات ، والحجم الفعلي للجزيئات يمكن إهماله بالمقارنة بحجم الاناء .
- 2 - هذه الجزيئات في حركة مستمرة وفي جميع الاتجاهات الممكنة وتسير في خطوط مستقيمة ، ويتغير اتجاه الجزيء عندما يصطدم بجزيء آخر أو بجدار الاناء .
- 3 - لا توجد قوة تجاذب يمكن ادراكها بين الجزيئات بعضها البعض .
- 4 - عملية التصادم بين الجزيئات مع بعضها مرنة ، كما أن هذه التصادمات تكسب الغاز نوعاً من الطاقة . وتعرف بطاقة الحركة kinetic energy وهي أي حال عندما يكتسب جزيء من الغاز طاقة حركة ، فإن جزيئاً آخر من الغاز سوف يفقد كمية من الطاقة مساوية للطاقة المكتسبة للجزيء الأول . كما ينتج عن تصادم الجزيئات علي سطح الاناء ضغط يعرف بالضغط الكلي للغاز .
- 5 - يتناسب متوسط الطاقة الحركة لكل جزيئات الغاز مع درجة الحرارة المطلقة ، أي أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلي زيادة سرعة الجزيئات وبالتالي تؤدي إلي زيادة عدد الضربات علي جدار الاناء في الثانية وبالتالي إلي زيادة الضغط .

Kinetic equation of Gases

المعادلة الحركية للغازات

من الممكن بناء علي الفروض السابقة يمكن إيجاد علاقة تربط بين ضغط الغاز المثالي وكتلة الغاز وسرعة الجزيئات . نفترض أن لدينا مكعب به عدد (n) من الجزيئات ، كتلة كل منها (m) وسرعة (c) . وبالرغم من أن الجزيئات تتحرك عشوائيا في جميع الاتجاهات فإنه يمكن تحليل السرعة (c) للجزيئات في أي لحظة في ثلاث اتجاهات محورية (x, y, z) متعامدة علي بعضها كما هو مبين في الشكل (4) . ولنرمز الي السرعات في الاتجاهات الثلاث بالرموز (u, v, w) : ومتوسط الجذر التربيعي للسرعة $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ root mean square velocity c وإذا تصورنا جزيئا واحدا يصطدم بجدار المكعب (السطح A) في اتجاه المحور (x) وبسرعة قدرها (u) . وبفرض أن عملية الاصطدام مرنة فإن الجزيء سوف يرتد نفس السرعة السابقة مع عكس الإشارة (-u) . وبالتالي فإن كمية تحرك الجزيء قبل اصطدامه بالسطح في اتجاه المحور (x) $mu = (x)$.

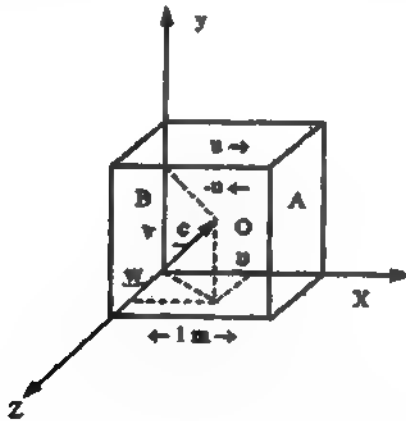


Fig.4: Cubic container illustrating molecular collision in the x-direction.

وكمية تحركه بعد اصطدام في عكس الإتجاه لنفس المحور (x) $-mu = (x)$.

∴ التغير في كمية التحرك للجزيء في كل اصطدامه علي السطح (A) .

حيث (m) هي كتلة الجزيء ولكي يصطدم بالسطح (A) مرة اخري فإنه سوف

يتحرك الى السطح المقابل (B) ثم يعود (أي ذهابا وإيابا) أي أن الجزيء سوف يغطي مسافة قدرها $2L$ في كل اصطدامه بتغيير آخر للمسار . ولذلك فإن عدد الاصطدامات

(4) الحالة الفيزيائية

علي السطح (A) لكل ثانية سوف تكون $\frac{u}{2L}$ ولهذا سيكون التغير في كمية التحرك لكل ثانية بالنسبة للجزء واحد للسطح الواحد في الذهاب .

$$(2 mu) \left(\frac{u}{2L} \right) = \left(\frac{mu^2}{L} \right) \text{ Kgms}^{-2}$$

وعند الإياب سوف يتعرض السطح (B) المقابل بحيث يصبح التغير في كمية التحرك لكل ثانية لنفس الجزء هو $\frac{mu^2}{L}$.

وبالتالي فإن معدل التغير في كمية التحرك لكل ثانية للجزء علي السطحين المتقابلين (A, B) علي طول المحور (x) .

$$= \frac{mu^2}{L} + \frac{mu^2}{L} = \frac{2mu^2}{L}$$

وبالمثل يمكن حساب التغير في كمية التحرك لنفس الجزء في إتجاه المحورين الآخرين (y, z) مساوي .

$$\frac{2mv^2}{L}, \frac{2mw^2}{L}$$

علي التوالي . ويصبح التغير الكلي في كمية التحرك بالنسبة للأوجه الستة للمكعب هو :-

$$= \frac{2mu^2}{L} + \frac{2mv^2}{L} + \frac{2mw^2}{L} = \frac{2m}{L} (u^2 + v^2 + w^2)$$

وطبقا لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير في كمية التحرك يكون مساويا للقوة المؤثرة ، والقوة الناتجة عن ضربات للجزء واحد هي :

$$= \frac{2mC^2}{L} \text{ Newtons.}$$

وأن مجموع القوى الناتجة من عدد (n) من الجزيئات سوف تكون :

$$= \frac{2mC^2}{L} \text{ Newtons.}$$

$$= \frac{2m}{L} (c_1^2 + c_2^2 + \dots c_n^2)$$

وحيث أن

$$\bar{C}^2 = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + \dots c_n^2)}{N}$$

(4) لحظة الغازية

حيث \bar{C}^2 متوسط مربع سرعات جزيئات الغاز .

والقوة الكلية الناتجة عن عدد n جزيئ هي :

$$= \frac{2mn\bar{C}^2}{L}$$

وحيث أن الضغط يعرف بأنه القوة الدافعة على وحدة المساحات

$$P = \frac{F}{A} = \frac{2mn\bar{C}^2}{AL}$$

حيث (P) الضغط ، (A) مساحة الوجه الواحد من المكعب ، وحيث أن مساحة

أوجه المكعب الست هي :

$$\therefore P = \frac{2mn\bar{C}^2}{6L^2 \times L} = \frac{1}{3} \frac{mn\bar{C}^2}{L^3}$$

وحيث أن $V = (L^3)$ وبلاستدلال في المعادلة السابقة :

$$P = \frac{1}{3} \frac{mn\bar{C}^2}{V}$$

or

$$PV = \frac{1}{3} mn\bar{C}^2$$

وتعرف هذه المعادلة بالمعادلة الحركية للغازات المثالية . ومن الواضح أن حاصل

ضرب (PV) يساوي ثلث $\frac{1}{3}$ (كتلة الجزيئات مضروبة في متوسط مربع السرعة لجزيئات

الغاز).

اشتقاق قوانين الغاز المثالي من المعادلة الحركية

Derivation of the ideal gas laws from the kinetic equation

طبقا للنظرية الحركية تتناسب الطاقة الحركية للجزيئات طرديا مع درجة الحرارة

المطلقة للغاز أي أن :

$$\frac{1}{2} mn\bar{C}^2 \propto T$$

$$\text{or } \frac{1}{2} m n \bar{C}^2 = K'T$$

حيث K' ثابت التناسب proportionality constant بضرب المعادلة الحركية في (2) والقسمه علي (2) نجد أن :

$$PV = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m n \bar{C}^2 \right)$$

$$PV = \frac{2}{3} K'T$$

أي ان

وعند ثبوت درجة الحرارة

$$PV = \text{constant}$$

وهو ما يعرف بقانون بويل .

2 - قانون شارل

$$PV = \frac{2}{3} K'T$$

$$\text{or } V = \frac{2}{3} \frac{K'T}{P} \quad \therefore V \propto T \text{ if } P \text{ is kept constant}$$

عند ثبوت الضغط فان القيمة $\left(\frac{K'}{P} \right)$ تظل ثابتة

3 - إثبات فرض أفوجادرو

نفترض لدينا غازين مختلفين متساويين في الحجم والضغط ، وطبقا لفرض أفوجادرو فإنهما يحتويان علي نفس العدد من الجزيئات ولإثبات ذلك فإن

$$P_1 V_1 = \frac{1}{3} m_1 n_1 \bar{C}_1^2 \quad -1$$

$$P_2 V_2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 \bar{C}_2^2 \quad -2$$

وبفرض تساوي الغازين في الضغط والحجم فإن $P_1 V_1 = P_2 V_2$ أي أن

$$m_1 n_1 \bar{C}_1^2 = m_2 n_2 \bar{C}_2^2 \quad -a$$

وعند ثبوت درجة الحرارة للغازين ، وهذا يعني أن الطاقة الحركية لكل جزيئ متساوية :

(4) الحالة الغازية

$$\text{i.e. } \frac{1}{2} m_1 n_1 \bar{C}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 n_2 \bar{C}_2^2 \quad -b$$

وبقسمة المعادلة (a) علي المعادلة (b) نحصل علي :
 $n_1 = n_2$

أي أن "الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة فإنها تحتوي علي نفس العدد من الجزيئات " وهذا فرض أفوجادرو .

4 - قانون جراهام للإنتشار :

يمكن كتابة المعادلة الحركية للغازات بالنسبة لواحد مول لغاز مثالي (A) كما يلي :

$$PV = \frac{1}{3} m N_A \bar{C}^2$$

حيث N_A عدد أفوجادرو

وبما أن $M = m N_A$ حيث (M) الوزن الجزيئي للغاز

$$\therefore PV = \frac{1}{3} M \bar{C}^2 \quad \text{or} \quad \bar{C}^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3P}{d}$$

وحيث $\left(\frac{M}{V} \right)$ الكثافة . أي أن معدل الإنتشار (r) للغاز يعتمد علي سرعة الجزيئات بمعنى أن الغاز الذي له أعلى معدل سرعة سوف يكون له أعلى إنتشار وتكون :

$$r \propto \sqrt{\bar{C}^2}$$

$$\text{thus we have } r \propto \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

$$\text{At constant pressure } r = \sqrt{\frac{1}{d}}$$

وهذا ما يعرف بقانون جراهام للآنتشار

The molecular velocities

السرعات الجزيئية

يوجد عدة أنواع للسرعات الجزيئية يمكن وصفهم كالتالي :

1 - الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة The Root Mean Square Velocity

تشير المعادلة الكيناتيكية $PV = \frac{1}{3} m n \bar{C}^2$ للغازات حساب متوسط مربع الجذر

التربيعي للسرعة لجزئ غاز علي النحو التالي :

(4) الحالة الغازية

فبالنسبة لواحد مول يمكن كتابة المعادلة :

$$\frac{1}{3} m N_A \bar{C}^2 = PV = RT$$

$$\text{But } m N_A = M \quad \therefore \frac{1}{3} M \bar{C}^2 = RT = PV$$

$$\text{or } \bar{C}^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3RT}{M}$$

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

حيث $\sqrt{\bar{C}^2} = \bar{C}_{rms}$ تشير إلى الجذر التربيعي لتوسط مربع السرعة للجزيء ،

ومن الملاحظ أن متوسط مربع السرعة الجذري يتناسب تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي للغاز . فلو أن (M) معلومة يمكن حساب متوسط الجذر التربيعي للسرعة (C_{rms}) عند أي درجة حرارة . حيث $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

ويمكن كتابة المعادلة الأخيرة على هذه الصورة

$$\bar{C}_{rms} = \sqrt{\frac{3P}{d}} \text{ where (d) is the density of the gas}$$

مثال : احسب الجذر التربيعي لتوسط السرعة لجزيء الأندروجين عند درجة الصفر المئوي .

الحل

$$M = 2 \times 10^{-3} \text{ Kg}$$

$$R = 8.314 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T = 273 \text{ K}$$

$$\bar{C}_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{2 \times 10^{-3}}} = 1.84 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$$

مثال : احسب درجة الحرارة لغاز النيتروجين عندما يكون الجذر التربيعي لتوسط السرعة مساوياً لجزيء غاز الهيليوم عند درجة 27° م .

الحل

$$M_{He} = 4 \times 10^{-3} \text{ Kg}$$

(4) الحالة الغازية

وبالنسبة لغاز الهيليوم

$$\bar{C}_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 300}{4 \times 10^{-3}}} = 1.367.4 \text{ ms}^{-1}$$

وبالنسبة لغاز النيتروجين

$$1367.4 = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times T}{28 \times 10^{-3}}}$$

$$T = 2100 \text{ K}$$

The average velocity

2 - متوسط السرعة

السرعة المتوسطة \bar{C} للجزيئات يمكن إيجادها علي هذه الصورة

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2 + \dots + C_n}{n}$$

حيث C_1, C_2, \dots, C_n تمثل السرعة لجميع الجزيئات كل علي حده ، (n) عدد الجزيئات الكلية للغازات . وقيمة \bar{C} كما وجدت حسابيا بواسطة ماكسويل وبولتزمان يكون

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.59, \quad C = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

كما أن كلا من \bar{C} and C_{rms} توجد علاقة بينهما بهذه المعادلة :

$$\frac{\bar{C}}{C_{rms}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 0.921$$

∴ متوسط السرعة = $0.921 \times$ الجذر التربيعي لمتوسط السرعة

Kinetic energy of Translation

الطاقة الكيناتيكية للإنتقال

الطاقة المرتبطة بجزيئات الغاز ما هي إلا ناتج من تحرك الجزيئات علي طول ثلاث متجهات محورية وهذا ما يعرف بالطاقة الحركية للإنتقال . ويمكن حسابها باستخدام المعادلة الحركية كالآتي :

$$PV = \frac{1}{3} mn \bar{C}^2$$

وبالنسبة لواحد مول من غاز

$$PV = \frac{1}{3} m N_A \bar{C}^2 \quad \text{or} \quad = \frac{1}{3} M \bar{C}^2$$

وبالنسبة لواحد مول من غاز مثالي $PV = RT$

$$\frac{1}{3} M \bar{C}^2 = RT$$

$$\frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} M \bar{C}^2 \right) = RT$$

$$E_K = \frac{1}{2} M \bar{C}^2 = \frac{3}{2} RT$$

وبالنسبة لجزئ منفرد يكون متوسط الطاقة الحركية

$$E_K = \frac{E_K}{N_A} = \frac{2}{3} \frac{R}{N_A} T$$

حيث $\frac{R}{N_A}$ تعرف بثابت بولتزمان $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ولهذا فإن

الطاقة الحركية لجزئ منفرد يمكن إيجادها على هذه الصورة .

$$E_K = \frac{3}{2} KT$$

مثال : احسب متوسط الجذر التربيعي للسرعة لغاز الأيدروجين عند

$$100^\circ\text{C} - 2$$

$$0.0^\circ\text{C} - 1$$

الحلـ

$$1- \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^3 \text{ g.m}^2/\text{s}^2.\text{K.mol} \times 273\text{k}}{2.016 \text{ g/mol}}} \\ = 1.84 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$$

$$2- \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^3 \text{ g.m}^2/\text{s}^2.\text{K.mol} \times 373\text{k}}{2.016 \text{ g/mol}}} \\ = 2.15 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$$

مثال : احسب متوسط الطاقة الحرة لغاز الأيدروجين عن 0.0°C

الحلـ

(4) الحالة الغازية

$$K.E. = \sqrt{\frac{3RT}{2N}} = \frac{3 \times 8.314 \text{ J/K.mol} \times 273}{2(6.022 \times 10^{23} \text{ mole cmle / mol})}$$

$$= 5.65 \times 10^{-21} \text{ J/molecules}$$

Mean Free Path

متوسط الممر الحر

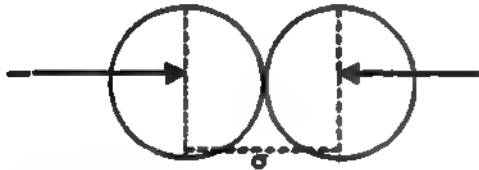
يعرف مدي متوسط المسافة الحرة المقطوعة بين كل اصطدامين متتاليين بمتوسط الممر الحر ويرمز له بالرمز λ فإذا تصورنا جزيئ يصير بسرعة متوسطة \bar{C} سم/ثانية . وخلال فترة زمنية محدودة حدثت عدة اصطدامات للجزيئ سواء حدث مع الجدار الاناء الحاوي له أو مع جزيئ آخر / ونرمز له بالرمز (z) فإن متوسط الممر الحر .

$$\lambda (\text{cm collision}^{-1}) = \frac{\bar{C} \text{ cm s}^{-1}}{Z_1 \text{ collision s}^{-1}}$$

(Collision diameter)

قطر التصادم

عندما يتقارب جزيئ غاز بجزيئ آخر فإنهما يصلان إلى نقطة تلاقي ويحدث تنافر



شكل (5) قطر التصادم للجزيئات

متبادل ويؤدي هذا التنافر إلى حركة عكسية على نفس طول الحركة . وأقرب نقطة تلاقي. أو التي يحدث عندها التلامس تعرف بقطر التصادم ويرمز لها بالرمز σ كما هو مبين بالشكل (5) وبالرغم من إهمال

حجوم الغازات المثالية طبقا لفرض النظرية الحركية ، إلا أنه يوجد أقطار تصادم مؤثرة ولها تنافر متبادل - وعلى العموم فإن جزيئات الغاز كروية الشكل ولكل منها قطر معين حيث تتراوح أنصاف أقطارها من 2×10^{-3} إلى 4×10^{-8} عند الظروف العادية من درجات الحرارة والضغط ويمكن القول بأن المسافة التي يحدث عندها التصادم تكون مساوية للمسافة بين مركزي أنصاف أقطار الجزيئين .

والآن نسوق العلاقة التي تربط بين متوسط المسافة الحرة (Mean Free Path) وقطر التصادم (Collision diameter) وعدد الجزيئات لكل وحدة حجم .

فلو تصورنا تحرك جزيء (A) خلال اسطوانة وهذه الاسطوانة لها قطر مساويا (2σ) كما في الشكل (6) .

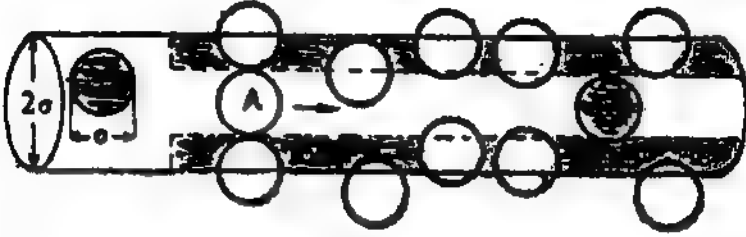


Fig.6: Path swept out by a molecule moving through a gas

إذا متوسط سرعة الجزيء $\bar{C} \text{ cm s}^{-1}$ في مسافة قدرها $\bar{C} \text{ cm}$ في واحد ثانية وخلال هذا التحرك يحدث تصادم مع جزيء آخر واقع داخل هذه الأسطوانة . ولو أن طول الأسطوانة هو $\bar{C} \text{ cm}$ فيكون حجم الاسطوانة هو $(\pi\sigma^2 \bar{C} \text{ cm}^3)$. إذا عدد الجزيئات في الاسطوانة يعطي بهذه العلاقة $(\pi\sigma^2 n \bar{C})$ ، حيث (n) عدد الجزيئات /سم³ . وبمعنى آخر فإن عدد الاصطدامات التي تحدث بواسطة الجزيء (A) عملها لكل ثانية يكون مساويا للمقدار $(\pi\sigma^2 n \bar{C})$.

ونفترض أن الجزيء (A) يتحرك في جميع الاتجاهات وأن الجزيئات الأخرى في حالة سكون ومادام هذا فرض فإنها ليست حقيقة ، حيث أن كل الجزيئات تتحرك في سلوك عشوائي بمعنى أن كل الجزيئات تحدث تصادمات في جميع الاتجاهات . وعلى هذا فإنه يوجد ثلاثة أنواع من التصادم .

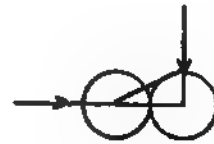
- (أ) تصادم جانبي متعرج Grazing Collision شكل (a) .
- (ب) تصادم رأسي Head on Collision شكل (b) .
- (ج) تصادم بزاوية قائمة عمودي Right angle collision شكل (c) .



(a) Grazing collision



(b) Head on



(c) Right-angle

(4) الحالة الغازية

ولحساب عدد الاصطدامات الصحيحة فإنه من الضروري حساب حركة الجزيئات النسبية لكل شكل اصطدامه إلى الآخر . فقيمة السرعة السهنية لحالة التصادم الجانبي للجزيئات صغير جدا وبالتالي يمكن إهمالها . وقيمة السرعة النسبية لحالة التصادم الرأسي ($2\bar{c}$) ، كما أن قيمة السرعة النسبية للتصادم ذي الزاوية الناتجة $\sqrt{2}\bar{c}$. ومن الواضح عملها فإن النوع (c) هو السائد والشائع . وعدد الاصطدامات الفعلية بواسطة الجزيئ (A) في واحد ثانية هي :

$$Z_i = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n \bar{C} \text{ instead of } \pi \sigma^2 n c.$$

$$\lambda = \frac{\bar{C} \text{ cms}^{-1}}{Z_i \text{ collision s}^{-1}} \quad \text{وباستبدال المعادلة الأخيرة في المعادلة}$$

فان متوسط المسافة الحرة يكون :

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n \bar{c}} \quad \text{or} \quad \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$$

Collision number

عدد الصدمات

عدد الاصطدامات التي يحدث الجزيئ لكل ثانية تعرف بعدد الاصطدامات ويرمز لها

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{حيث } Z_i = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n \bar{c} \text{ فالرمز } Z_i.$$

وحيث يوجد (n) جزيئ لكل واحد سم³ وكل الجزيئات تحدث (Z_i) لكل ثانية ، وعدد الاصطدامات الكلية لكل ثانية لكل سم مكعب هو nZ_i ولإيجاد عدد الاصطدامات لكل ثانية لكل مكعب (Z_{ii}) فإننا سوف نقسم المقدار nZ_i على (2) لأن كل اصطدامه تحدث بإشتراك جزيئين .

$$\begin{aligned} Z_{ii} &= \frac{1}{2} n Z_i = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 \bar{c} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 \bar{c} \end{aligned}$$

ومتوسط المسافة الحرة له علاقة باللزوجة ، η للغاز بهذه العلاقة الآتية :
باستبدال الجذر التربيعي لمتوسط مربعة السرعة لـ \bar{c} فإن العلاقة الأخيرة تصبح

$$\lambda = \frac{3\eta}{0.921 \times d \times \sqrt{3RT/M}}$$

$$\text{or} \quad = \frac{\eta}{0.921} \sqrt{\frac{3}{Pd}}$$

رواشرح من العلاقة الأخيرة من حساب اللزوجة ، الضغط والكثافة للغاز يؤدي

لحساب قيمة متوسط المسافة ، λ . ومن معرفة λ من العلاقة $\frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 nc}$ تؤدي لإيجاد عدد الاصطدامات .

مثال : احسب عدد الاصطدامات التي يمكن حدوثها في واحد ثانية لغاز الاكسوجين في حجم قدره 1 سم³ عند درجة حرارة 25°م وضغط جو مقداره $10^3 \times 101.3$ نيوتن متر⁻² جو وقيمة قطر التصادم 1.81×10^{-8} .

الحل —

$$Z_{ii} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 (n')^2 c \quad \text{من المعادلة}$$

وقيمة (n') ، عدد الجزيئات لكل سم³ للغاز نوجد أولا حساب عدد المولات للغاز

بالعلاقة $n = \frac{PV}{RT}$ ، ومن معلومية المقدار .

$$P = 101.3 \times 10^3 \text{ Nm}^{-2}, \quad V = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3,$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ Nm K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$n = \frac{101.3 \times 10^3 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298}$$

وهذه القيمة مضروبة في عدد أفوجادرو لكل سم³

$$\bar{n} = \frac{101.3 \times 10^3 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.46 \times 10^{19}$$

$$\text{Now } \bar{C} = \sqrt{\frac{3RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 32 \times 10^{-3}}}$$

$$= 4.44 \times 10^2 \text{ ms}^{-1} = 4.44 \times 10^4 \text{ cms}^{-1}$$

(4) الحالة الغازية

$$\text{and } \sigma = 1.81 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\begin{aligned} \therefore Z_{ii} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \times 3.14 (1.81 \times 10^{-8})^2 (2.46 \times 10^{19}) \times 4.44 \times 10^4 \\ &= 1.96 \times 10^{28} \text{ Collision s}^{-1} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

مثال : اذا علم ان لزوجة غاز الايدروجين عند درجة الصفر المئوي تكون $8.41 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، احسب متوسط المسافة الحرة لهذا الغاز عند هذه الدرجة وضغط جو مقداره $10^3 \times 121.3$ نيوتن / متر² جو .

الحلـ

$$\text{نوجد متوسط المسافة الحرة من العلاقة } \lambda = \frac{3\eta}{Cd} \text{ ومن}$$

$$\eta = 8.41 \times 10^{-6} \text{ kg m s}^{-1}$$

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{3.14 \times 2 \times 10^{-3}}} = 1.07 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{and } d = \frac{2 \times 10^{-3}}{0.0224} = 8.9 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$$

$$\therefore \lambda = \frac{3 \times 8.41 \times 10^{-6}}{1.7 \times 10^3 \times 8.9 \times 10^{-2}} = 1.67 \times 10^{-7} \text{ m}$$

الحيود عن سلوك الغاز المثالي Deviations from Ideal Gas Behaviour

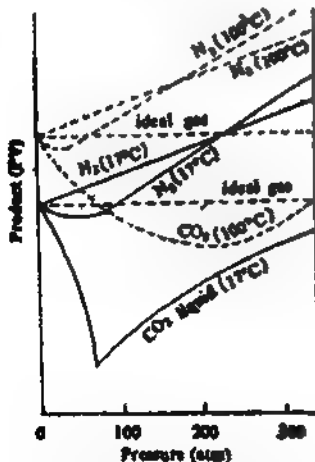


Fig. 7: Deviations from Boyle's law.

يعرف الغاز المثالي بأنه الغاز الذي يطيع قانون بويل وشارل . ولكثته معينة من غاز مثالي عند ثبوت الحرارة .

هذه هي الحقيقة بحيث أي زيادة أو نقص في الضغط فإنه يتبعه قيمة مناسبة بالزيادة أو النقص في الحجم . وهذا يعني لو رسمنا علاقة بين كل من (PV) مقابل الضغط كما في الشكل (7) . نلاحظ أن الغاز المثالي يأخذ خط أفقي موازي للمحور السيني . وبمعنى آخر فإن الغازات الحقيقية (غير مثالية)

فإنها تأخذ أشكالا مختلفة عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة للغاز المثالي ، أو يحدث انحراف عن شكل الخط الأفقي للغاز المثالي . كما هو واضح من سلوك غاز ثاني أكسيد الكربون وغاز النيتروجين .

وسوف نتناول فيما يلي بعض النتائج المستخلصة من الملاحظات التجريبية عند بعض الظروف المختلفة .

أولا : عند ضغط منخفض At Low pressure

ثانيا : عند ضغط مرتفع At High pressure

ثالثا : تأثير درجات الحرارة Effect of Degree of temperature

وفيما يلي سوف نناقش هذه الظروف الثلاث

أولا : عند ضغط منخفض : كما هو ملاحظ من الشكل (7) عند الضغوط المنخفضة (الطرف الأيسر من المنحنى) نجد أن منحنيات الغازات الحقيقية (ثاني أكسيد الكربون ، النيتروجين ، الأميدروجين) بمقارنتها مع منحنى الغاز المثالي والذي يمثل بالخط المستقيم الموازي للمحور السيني تقل قيمة حاصل ضرب (PV) كلما ازدادت قيمة الضغط بالنسبة لغازي ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين ، في حين تزداد قيمة (PV) مع زيادة الضغط بالنسبة لغاز الأميدروجين سواء عند ضغط منخفض أو مرتفع أي أن كل القيم لحاصل ضرب (PV) تقع أعلى خط منحنى الغاز المثالي .

ثانيا : عند ضغط مرتفع : من الشكل السابق (7) يلاحظ عند ضغط مرتفع (100 ، 200 ، 300 جو) بوضوح الانحراف في الجانب الأيمن للشكل وتزداد باستمرار فوق خط الغاز المثالي ، والحيود يلاحظ أكبر بالنسبة لغاز ثاني أكسيد الكربون معطيا نهاية صفري . وكذلك أيضا بالنسبة لغاز النيتروجين وتأخذ شكل نهاية صفري أيضا . حيث تبقى ثابتة بعض الوقت مع تغير الضغط ثم يبدأ المنحنى في الارتفاع عند ضغوط مرتفعة يتمدى الخط الأفقي للغاز المثالي ويكون حاصل ضرب (PV) أكبر مما هو متوقع عن الغاز المثالي .

ثالثا : تأثير درجات الحرارة : يتضح من الشكل السابق (7) أن درجة الحرارة

لها تأثير على سلوك الغاز غير المثالي كما هو مبين علي الشكل من حاصل PV مقابل الضغط P عند درجتى حرارة 17° م ، 100° م . فنجد المنحنى عند درجة حرارة ثابتة 17° م لغازي ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين معطيان نهاية صفري . بالمقارنة بسلوكهما

(4) الحالة الغازية

عند درجة 100°م . حيث يكون انخفاض النهاية الصغرى عند درجة 17°م اكبر منها عند درجة 100°م .

كما نلاحظ أن هذا الانخفاض لمنحنى العلاقة (PV) مع (P) عند درجة 17°م وضغط 55 جو يبدأ عندها تحول الغاز الي سائل .

وعلى العموم فإن الانحراف عن الغاز المثالي يظهر بوضوح عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة منخفضة وعندها تكون اسالة الغاز ممكنة .

الحيود عن المثالية – معادلة فان درفال

Deviation from Ideality – van der Vaals equation

رأينا عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة منخفضة أن سلوك الغاز الحقيقي (غير المثالي) ينحرف عن سلوك الغاز المثالي ، وهذه الحقيقة مؤداها الي افتراضين بناء على النظرية الحركية للغازات ($\frac{1}{3} \text{ nm C}^{-2} = PV$) وهذان الافتراضان هما :

- 1 - الحجم الكلي لجزيئات الغاز صغير جدا ويمكن إهماله بالمقارنة بحجم الاناء الحاوي له (الفراغ) ويعرف هذا الفراغ بالحجم الحر للغاز .
- 2 - لا يوجد قوى تجاذب أو تنافر بين جزيئات الغاز المثالي . وقد لوحظ أن هذين الافتراضين غير منطقيين على الغاز الحقيقي وخصوصا عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة عالية . ولهذا فإنه من الضروري الأخذ في الاعتبار الحجم الفعلي وأيضا قوى التجاذب أو التنافر المتبادلة بين جزيئات الغاز . لذا يلزم إجراء تعديلات أو تصحيح للمعادلة العامة للغازات كي تلائم أيضا تطبيقها على الغازات الحقيقية وهي :

أ - تصحيح الحجم الناتج عن الحجم المحدود للجزيئات

Volume correction due to the finite size of the Molecules

نتيجة للضغط الواقع على الغاز فإننا نلاحظ جزيئات الغاز تصبح أكثر قربا من بعضها البعض وتكون أكثر التصاقا مع زيادة الضغط المستمر ، مما يؤدي الي مقاومة عكسية بواسطة جزيئات الغاز نتيجة للضغط الواقع عليه . هذه الحقيقة ممكنة عندما تكون الجزيئات في حجم محدود . والحجم (V) المذكورة في معادلة الغاز المثالي ($PV = RT$) هو عبارة عن الحجم الحر (V_{∞}) ، حيث جزيئات الغاز حرة وتتحرك بفعالية ، ولكن

عندما تمثل الجزيئات حيزا محدودا من الحجم الكلي (V) . فإن الحجم الحر (V_{free}) يجب أن يكون مساويا للفرق بين الحجم (V) وحجم الجزيئات $V_{molecules}$.

$$V_{free} = V - V_{molecules}$$

وبالنسبة للغاز المثالي $V_{molecules} = Zeor$ ، واقترح فان درفال أن الحجم يجب أن يتغير الي هذه الصورة ($V - b$) حيث (b) الحجم الفعال لجزيئات الغاز ، ولنا أن نذكر أن (b) ليست الحجم الكلي لجزيئات الغاز ولكن نظريا وجد أنها تساوي تقريبا أربع مرات الحجم .

ب - تصحيح الضغط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات المتبادل
Pressure correction due to the mutual attraction of the molecules

يؤدي قوى التجاذب بين جزيئات الغاز الي دور فعال عندما تلتصق الجزيئات حيث تقترب فيما بينها بواسطة ضاغط الغاز . نفترض الجزئ (A) داخل الغاز ومحاط بجزيئات من جميع الاتجاهات شكل (b) فإن ناتج التجاذب الحادث علي جزئ الغاز تكون المحصلة صفر .

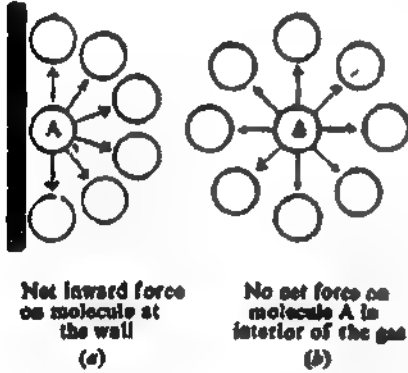


Fig. 8: Intermolecular force in a gas

ولو أن هذا الجزئ يقترب من الحائط الحاوي للغاز ، فإنه يحدث جذب أمامي نتيجة للإتزان غير المتزن للجزيئات شكل (8).

ف عندما يقترب الجزئ ويصطدم بالحائط فإن مثل هذه الاصطدام يساهم في الضغط الكلي للغاز ، وأما الجزيئات الأخرى في الغاز تبذل قوة تجاذب تعمل الي منعها من

حدوث ضغط ونلاحظ بالتالي الي أن الضغط الظاهري يكون أقل من الضغط الحادث من الغاز المثالي P_i بقيمة قدرها P' . إذا

$$P = P_i - P'$$

وبالتالي فإن الضغط الكيناتيكي الحقيقي هو

$$P_i = P + P'$$

وقد وضع فان درفال أن جزء من الضغط المستخدم يستغل ضد قوى التجاذب الداخلي ويقل كلما زاد الحجم واقترح العلاقة الآتية لحساب الجذب الداخلي للجزيئات.

(4) الحالة الغازية

$$P' = \frac{a}{V^2}$$

حيث (a) معامل التجاذب . أي ان التجاذب لوحدة الحجم يكون ثابت لجزيئات الغاز الحقيقي ، وبالتالي الضغط المؤثر يمكن كتابته على هذه الصورة .

$$P_i = P + \frac{a}{V^2}$$

ولتصحيح كل من الضغط والحجم فإن معادلة الغاز المثالي لواحد مول من الغاز يمكن كتابتها على هذه الصورة

observed pressure	observed volume	
$(P + \frac{a}{V^2})$	$(V - b)$	$= RT$
$\left(\begin{array}{c} \text{kinetic pressure} \\ \text{of a real gas} \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \text{free volume} \\ \text{of a real gas} \end{array} \right)$	

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة فان درفال (1879) . وعلى هذه الصورة يمكن تطبيقها على مدى واسع من درجة الحرارة والضغط ويمكن كتابة المعادلة لعدد من المولات كما يلي :

$$(P + \frac{an^2}{V^2}) (V - nb) = n R T$$

وتسمى كل من (a & b) بثوابت فان درفال ، وعادة يكون تعيينها سهلاً بمقدار الانحراف عن معادلة الغاز الحقيقي تحت ظروف مناسبة من الحرارة والضغط حيث تأثير الحجم الجزيئي والتجاذب المتبادل واقع ومحسوس وقيم كل من هذه الثوابت وتأثيرها يعتمد على نوع الغاز وكذلك وحدات الضغط لكل نوع من الغاز . فلو عبرنا عن الضغط والحجم بالضغط الجوي وبالتر على التوالي فإن (b) يكون وحدته لتر مول⁻¹، (a) لتر⁻² . ويوضح الجدول (1) قيم كل من (a, b) لبعض الغازات .

ونلاحظ ان قيم كل من هذه الثوابت لبعض الغازات (a), (b) أن الغازات الأكثر إسالة هي التي لها قيمة عالية كما هو واضح من قيم ثاني أكسيد الكربون والأمونيا مقبلة بناء على قوى التجاذب بين الغازات .

جدول (1)

الغاز	الثابت (a)	الثابت (b)
هيدروجين	0.244	2.66×10^{-2}
هيليوم	0.034	2.37
اكسوجين	1.360	3.18
نيتروجين	1.390	3.91
ثاني اكسيد الكربون	3.590	4.27
أمونيا	4.170	3.71

مثال : وجد واحد مول من غاز يحتوي علي حجم قدره 1 لتر عند 25°C احسب الضغط الواقع (i) من معادلة الغاز المثالي (ii) وباستخدام معادل فان درفال مع الاعتبار الثابت (a) = 4.17 لتر² - جو - مول⁻² ، b = تساوي 3.71×10^{-2} لتر مول⁻¹ .

الحل —

من معادلة الغاز المثالي

$$PV = nRT$$

$$n = 1 \text{ mole}, R = 0.082 \text{ lit. atm K}^{-1} \text{ mole}^{-1}, T = 298 \text{ K}$$

$$\therefore P = \frac{1 \times 0.082 \times 298}{1} = 24.46 \text{ atm.}$$

من معادلة فان درفال

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$(P + 4.17)(1 - 0.0371) = 0.0821 \times 298 = 21.24 \text{ atm}$$

Validity of van der Waal equation

مدى صلاحية فان درفال

الاختبار المهم لمعرفة إمكانية صلاحية التصحيحات المؤثرة المقترحة لاشتقاق معادلة فان درفال لتطابقها مع الإشكال كما هو ملاحظ في شكل (7) ، ولإيجاد ذلك سوف نضرب طرفي المعادلة (معادلة فان درفال) ثم نعيد تشكيلها .

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

كما يمكن كتابة المعادلة في هذا الشكل

(4) الحالة الفيزيائية

$$PV - P_b + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = P_i V_i$$

حيث كلا من V_i, P_i يمثلان الضغط والحجم للغاز المثالي .

عند ضغط منخفض : بينما (P) تكون صغير تكون V كبيرة وبالتالي الشق P_b

والشق $\frac{ab}{V^2}$ يمكن إهمالهما بالمقارنة مع الشق $\frac{a}{V}$ حيث يمثلان تأثير التجاذب بين الجزيئات ، والمعادلة الأخيرة يمكن اختزالها علي هذه الصورة .

$$PV + \frac{a}{V} = P_i V_i$$

حيث يكون الناتج PV للغاز الحقيقي عند ضغط منخفض أقل من حاصل ضرب

($V_i P_i$) للغاز المثالي كما هو واضح وملاحظ في الانحراف الفاجي في رسم العلاقة (PV)

مقابل (P) في الشكل (7) لغازي ثاني أكسيد وغاز النيتروجين . كما يمكن تفسيرها علي

علاقة التجاذب الجزيئي للشق ($\frac{a}{V^2}$) في معادلة فان ديرفال . ولهذا عند انخفاض الضغط

تكون الجزيئات بعيدة عن بعضها نسبيا وقوى التجاذب سائدة عن قوى التنافر .

عند ضغط عالي : عندما يكون الضغط (P) عالي والحجم (V) صغير فيكون الشق

$\frac{a}{V}$ والشق $\frac{ab}{V^2}$ يمكن إهمالهما بالمقارنة (P_b) وتصبح المعادلة الأساسية علي النحو التالي :

$$PV - P_b = V_i P_i$$

$$\text{or} \quad PV = V_i P_i + P_b$$

حيث يكون الناتج PV أكبر بكثير من حاصل ضرب ($V_i P_i$) للغاز المثالي كما هو

ملحوس من الأشكال الثلاث (V) وهذا التغير يرجع الى الشق (P) (حجم الجزيئات أو قوى التنافر) .

ومن الملاحظ أن التجهين ($\frac{a}{V}$) قوى التجاذب والمتجهة (P_b) قوى التنافر يعملان

في اتجاهين متضادين . كما ان ($\frac{a}{V}$) هي السائدة عن ضغط منخفض ونجد أن (P_b) هي

السائدة عند ضغط عال . ولهذا من المؤكد عند بعض الضغوط الوسطية سوف يكونان

متوازنان تماما وعند هذه النقطة يكون كل من معادلة فان ديرفال ومعادلة الغاز المثالي

متماثلان .

عند درجات حرارة عالية : نجد ان الغاز يتأثر بشدة ارتفاع درجة الحرارة وبذلك تكون قيمة (V) كبيرة جدا وعليه نجد قيم كل من (b), ($\frac{a}{V}$) ($\frac{ab}{V^2}$) صغيرة جدا . ويمكن إهمالها وتصبح معادلة فان درفال تتبع القانون العام للغازات وتختزل الي $PV = RT$ ، وبذلك كل الغازات الحقيقية تتبع القانون العام للغازات .
هذا السلوك يتوافق مع الافتراضات التي وضعت مسبقا ان الغاز الحقيقي يشابه في سلوكه الغاز المثالي تحت درجات حرارة عالية نسبيا .

Exceptional Behaviour of Hydrogen خصوصية سلوك الأيدروجين

ترجع خصوصية سلوك غاز الأيدروجين لصغر كتلته مما يؤدي الي إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات ، وبالتالي يمكن إهمال كل من ($\frac{a}{V}$) ، ($\frac{ab}{V^2}$) في المعادلة الأساسية لمعادلة فان درفال وتؤول الي

$$PV - P_b = V_i P_i$$

$$PV = V_i P_i + P_b$$

مما يدل علي أنه في حالة الأيدروجين خاصة فنجد عند ضغط منخفض ان حاصل ضرب القيمة (PV) اكبر من حاصل ضرب القيمة ($P_i V_i$) بالمقدار P_b .

الظاهرة الحرجة - المنحنيات الأيزوثيرمالية

Critical phenomena ~ Isothermal curves

درس أندروز (1869) سلوك ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 13.1°C وحتى 50°C يرسم العلاقة (P) مقابل (V) عند ثبوت درجة الحرارة بتغير كل من الضغط مع الحجم ويوضح الشكل (9) النتائج التي حصل عليها . فعند درجة حرارة 50°C فإن منحنى التغير للضغط مع الحجم يشبه الي حد كبير سلوك الغاز المثالي بينما في دراسته عند درجة حرارة 31°C لاحظ جزء أفقي في المنحنى عند النقطة (F) ويتوالي تدرج درجات الحرارة الي أدنى فإن الجزء الأفقي يظهر بوضوح في المنحنيات فعند درجة حرارة 21.5°C . فنجد الجزء (AB) علي المنحنى يمثل ضغط بخار ثاني

(4) الحلقة الغازية

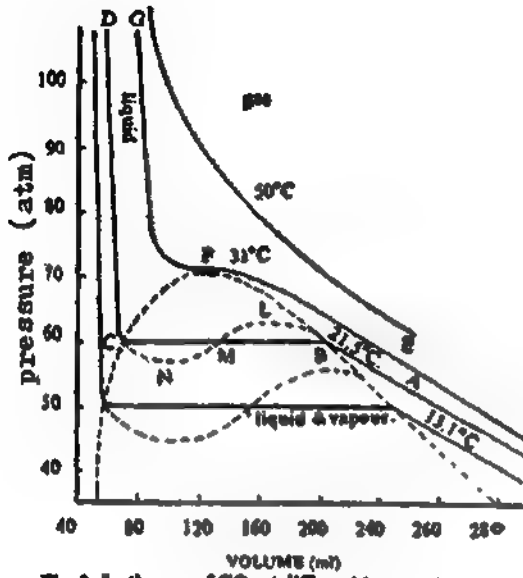


Fig. 9: Isotherms of CO_2 at different temperature.

أكسيد الكربون وتبدأ إسالة غاز ثاني في الظهور عند النقطة (B) ، ويظل المنحني في مرحلة أفقية ، بينما يقتصر الغاز الي سائل عند ثبوت الضغط وعند النقطة (C) تكون إسالة الغاز تامة ، ويرتفع المنحني وهو الجزء (CD) تقريبا عموديا . موضحا نقص بسيط في الحجم مع زيادة الضغط والتي تكون صفة للسائل . وثبت من كل هذه الاعتبارات أنه عند أي نقطة خلال مساحة القطع

المكافئ والمبينة بالخط المنقطع ان كلا من بخار الغاز والسائل موجودين ، بينما خارج هذه المساحة أما سائل فقط أو غاز فقط .

ويشير منحني الايزوثيرم (EFG) الحد الفاصل بين الحالة الغازية والحالة السائلة لثاني اكسيد الكربون ، فمعد النقطة (F) يختفي التمييز بين حالة السائل والحالة البخارية لثاني اكسيد الكربون أي النقطة (F) تسمى الحالة الحرجة لثاني اكسيد الكربون ودرجة الحرارة 31°C تسمى بدرجة الحرارة الحرجة . ومنحنى الايزوثيرم الذي يمر خلال هذه النقطة يسمى بالمنحني الحرج .

والظاهرة الحرجة التي لوحظت بواسطة اندروز لثاني اكسيد الكربون يمكن ان يلاحظها لاي غاز آخر . كما ان منحني الايزوثيرم يعتبر مميز لاي غاز وتعرف النقطة الحرجة لاي غاز "بأنها تلك النقطة التي عندها درجة الحرارة ادني من هذه الدرجة الزيادة المستمرة في الضغط علي الغاز يؤدي الي اسالته وأعلى من هذه الدرجة لا يمكن إسالة الغاز مهما كان الضغط الواقع عليه " . والضغط الحرج " الضغط اللازم لأسالة غاز عند درجة حرارة حرجة " .

تطبيقات معادلة فان درفال للظاهرة الحرجة

Application of Vander Waal Equation to Critical Phenomena

معادلة فان درفال لواحد مول من غاز

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

بضرب طرفي المعادلة والتعديل في مقدار (V) يمكن كتابتها بهذه الصورة

$$V^3 - (\frac{RT}{P} + b) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = \text{zero}$$

نلاحظ أن هذه المعادلة تكعيبية في الحجم (V) ، وربما تأخذ ثلاثة جذور حقيقية أو ثلاثة جذور واحد حقيقي واثنين تصوري . وبمعنى آخر لإعطاء قيم للضغط ، الحجم ودرجة الحرارة (T, V, P) على التوالي ربما اما نأخذ ثلاثة قيم حقيقية او قيمة واحدة حقيقية . هذا السلوك اكتشف بواسطة معادلة فان درفال وبسهولة يمكن فهمه من منحنيات الايزوثيرم لثاني أكسيد الكربون شكل (9) . بناء علي الشرح السابق للمنحنيات عند درجات الحرارة 50°م ، وحتى 31.5°م وأضاف رسم آخر بين الضغط والحجم وحصل علي منحنيات ايزوثيرمالية نظرية لثاني أكسيد الكربون أدنى النقطة الحرجة بدون كسر حاد في المنحني . ونجد أن الجزء الأفقي للمنحنى الايزوثيرمالي قد استبدل بجزء متموج الشكل وأشار إليها بالخط المنقطع . مثال ذلك منحنى الايزوثيرم النظري عند 21.5°م يبين بالمنحني المستمر ABLMNCD فبالنظر علي هذا المنحنى نجد أنه عند أي درجة حرارة أدنى من الدرجة الحرجة ثلاثة قيم للحجم لقيمة واحدة للضغط ، هذه النقاط الثلاث يمكن ملاحظتهم عند النقاط (M, B, C) على منحنى درجة الحرارة 21.5°م وكلما رفعنا درجة الحرارة نلاحظ أن شكل المنحني يقل ويميل في النهاية ان القيم الثلاث تصبح نقطة واحدة عند القطة (F) ، وعندها تكون الجذور الثلاثة لمعادلة فان درفال تصبح متشابه ، وحجم السائل يكون مساويا لحجم المادة للغاز ، وبالتالي لا يوجد تمييز بين درجات السائل والغاز ووجود المادة عند هذه النقطة في تلك الظروف تسمي بالظروف الحرجة ، (درجة الحرارة الحرجة ، الضغط الحرج ، الحجم الحرج) . إذا بعمل ظروف خاصة عند مثل هذه النقطة الحرجة فان معادلة فان درفال تصبح الجذور متساوية وعليه يمكن حساب قيم الثوابت .

(4) الحالة الغازية

من المعلوم عند النقطة الحرجة نجد ان الحجم الحرجة مساويا (V_c) للجذور الثلاثة لمعادلة فان درفال أي أن :

$$V = V_c \text{ and } (V - V_c)^3 = \text{zero} \quad -1$$

$$\text{or } V^3 - 3 V_c V^2 + 3 V_c^2 V - V_c^3 = \text{zero} \quad -2$$

هذه المعادلة يجب ان تكون متماثلة مع معادلة فان درفال عند $P = P_c$ & $T = T_c$

(الحرارة الحرجة والضغط الحرجة) على الترتيب . إذا

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) V^2 + \left(\frac{a}{P_c} \right) V - \frac{ab}{P_c} = \text{zero} \quad -3$$

وبمساواة معامل الحجم (V) في المعادلتين (2, 3) فإن

$$3V_c^2 = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad -4$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad -5$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad -6$$

من المعادلتين 5, 6

$$V_c = 3b$$

باستبدال قيمة الحجم في المعادلة (5) نحصل على

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

وبالاستبدال قيمة كل من P_c , V_c في المعادلة (4)

نجد أن

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

وبمعرفة قيم الثوابت (a , b) من الانحراف لقانون الغازات فإنه يمكن حساب

الثوابت الحرجة ، وكذلك كل من T_c , P_c ومن السهل حسابهم عملها وربما يمكن تطويرهم لحساب الثوابت (a , b) .

$$a = 3 V_c^3 P_c, \text{ and } b = \frac{V_c}{3}$$

التجربة العملية لتحديد الثوابت الحرجة

Experimental determination of critical constants

1 - تعيين درجة الحرارة الحرجة Determination of critical temperature

يمكن قياس درجة الحرارة الحرجة باستخدام جهاز كوجنيارد - دي - لاتور (Cogniard de La Tour's) كما هو مبين في الشكل (10) الذي يتكون من انبوبة زجاجية علي حرف (U) يوجد في أحد طرفيها انتفاخ به السائل المراد تعيين درجة حرارته الحرجة ، يكون الجزء الثاني ممتلئاً بالزئبق ويكون الطرف العلوي من الجهاز

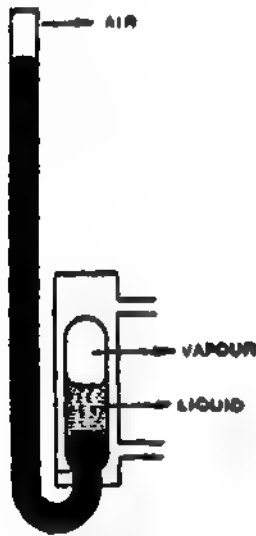


Fig. 10: Observation of critical temperature.

ملحوماً مع ترك كمية قليلة من الهواء تعمل كمانومتر ، ويوجد حول الانتفاخ غلاف خارجي يمكن بواسطته رفع درجة حرارة السائل وبخاره تدريجياً حتي تصل الي النقطة التي عندها يصبح الحد الفاصل بين البخار والسائل باهتا ثم يختفي تاركا محتوى الانتفاخ متجانساً ، وعندما نسمح للانتفاخ لكي يبرد مرة أخرى سوف يكون ضباب أولاً ثم يستقر بسرعة مع ظهور سطح فاصل مرة ثانية . تكرر تلك العملية عدة مرات ، تسخين ثم تبريد وهكذا ثم نسجل درجات الحرارة التي عندها يحدث اختفاء السطح الفاصل وإعادة تكوينه مرة أخرى في الانتفاخ ، ثم يؤخذ المتوسط . ويكون هو عبارة عن درجة الحرارة الحرجة ، ويمكن تحديد الضغط الحرج عن طريق ارتفاع الزئبق في المانومتر عند درجة الحرارة الحرجة .

Critical Volume

2 - تعيين الحجم الحرج

يعتبر تعيين الحجم الحرج أكثر صعوبة الي حد ما ، ولكن يمكن تعيينه باستخدام قاعدة افترضت بواسطة كايلتيت ومائثاس والتي تنص " علي ان متوسط قيم الكثافة لسائل والبخار المشبع بالنسبة لأي مادة مستقرة يكون دالة خطية لدرجة الحرارة " .

فإذا كانت d_v , d_L هما كثافتا السائل والبخار المشبع عند الاتزان ، فان متوسط الكثافات طبقاً للقاعدة هي :

(4) لعلة الغازية

$$\frac{1}{2} (d_L + d_v) = a + b t$$

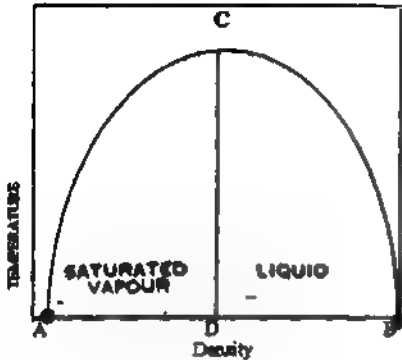


Fig. 11: Observation of critical density of

حيث (a, b) ثوابت ، t درجة الحرارة . وتعتمد هذه الطريقة على قياس كثافتي السائل وبخاره عند درجات حرارة متعددة قرب النقطة الحرجة ويرسم علاقة بيانية كما في الشكل (11) يبين المجموعتين من الكثافة مقابل درجة الحرارة المقابلة وتمطي النقاط على المنحني AC قيم كثافات الأبخرة المشبعة وعلى المنحني BC كثافات السائل عند درجات

الحرارة المتعددة وبتقابل المنحنيان عند النقطة (C) التي توافد درجة الحرارة الحرجة والتي عندها يصبح السائل والبخار متماثلين وحينئذ سوف تمطي النقطة C الكثافة الحرجة ، ويمكن حينئذ تعيين الحجم الحرج من معرفة الكثافة الحرجة .

جدول (2) بعض قيم الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة

الغاز	درجة الحرارة الحرجة	الضغط الحرج (جو)	الحجم الحرج
هيليوم	5.2	2.26	60
هيدروجين	33.2	12.80	68
نتروجين	126	33.50	90
اكسجين	154.2	49.70	74
ثاني أكسيد الكربون	304.2	73.00	95
كلوريد الهيدروجين	324.1	81.50	89
النشادر	406	1112.3	72
الكلور	403.3	76.10	124
ثاني أكسيد الكبريت	430.3	77.6	125

مثال : احسب الثوابت (a, b) من معادلة فان درفال بالنسبة لواحد مول من أول

أكسيد الكربون عند 27° م وحجم قدره 137.5 مل ، علما بأن درجة حرارته الحرجة - 141° م ، ضغط حرج 35.9 جو .

الحل

تستخدم القوانين التالية بالنسبة لدرجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج وهما مستنبطان من معادلة فان درفال .

بإستبدال قيمة الحجم في المعادلة (5) نحصل علي

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad \text{درجة الحرارة الحرجة} \quad \text{-i}$$

وبالاستبدال قيمة كل من P_c , V_c في المعادلة (4)

نجد أن

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{الضغط الحرج} \quad \text{-ii}$$

بقسمة (i) علي (ii) نحصل علي

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{8b}{R} \quad \text{-iii}$$

وحيث أن $T_c = 273 - 141 = 132 \text{ K}$, $P_c = 35.9 \text{ atm}$

بالاستبدال في المعادلة (iii) نجد أن :

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{0.082 \times 132}{8 \times 35.9} = 3.77 \times 10^{-2} \text{ Litre mole}^{-1}$$

وبالتعويض في المعادلة (ii) من معرفة (P_c), (b) نحصل علي قيمة الثابت (a) .

$$a = P_c \times 27 \times b^2 = 35.9 \times 27 \times (3.77 \times 10^{-2})^2 = 1.38 \text{ Litre}^2 \text{ atm mole}^{-2}$$

وبالاستبدال في معادلة فان درفال حيث ان قيمتي الثوابت (a, b) تم حسابهما :

$$T = 273 + 27 = 300 \text{ K}, \quad V = 137.5 \text{ ml} = 0.1375 \text{ Litre}$$

$$\left(P + \frac{1.38}{(0.1375)^2}\right) \times (0.1375 - 3.77 \times 10^{-2}) = 0.821 \times 300$$

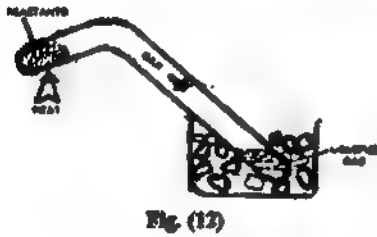
$$\therefore P = 173.80 \text{ atm}$$

Liquification of Gases

إسالة الغازات

يتضح من دراسة الظواهر الحرجة أنه يمكن إسالة الغازات ، بشرط ان تكون درجات الحرارة أدنى من درجة حرارتها الحرجة وذلك بتأثير ضغوط عالية وحيث أن ما يعرف بالغازات الدائمة He, H_2, O_2 لها درجات حرارة حرجة منخفضة جدا ، فقط أمكن تطبيق طرق خاصة عند درجات حرارة أدنى من درجات حرارتها الحرجة . ومن المعلوم ان كمية الطاقة الحركية للغازات عالية جدا وجزئياتها في حركة مستمرة سريعة وعشوائية ، بينما يتميز السائل عن الغاز بقوة التجاذب وقوة التصاق اكبر ، بحيث يتهيأ لها وزن وحجم معلوم . وبالتالي لا تصبح حرية الحركة مثلما توجد في حالات الغازات ، وعلى العموم فإن خفض درجة حرارة الغاز ، يؤدي الي تقليل الطاقة الحركية لجزئيات ، كما ان الضغط يؤدي في النهاية الي حدوث تلاصق بينها ، وعندئذ يمكن تحويل الغاز الي سائل .

ولكن كان فاراداي (1823) او من قام بدراسة منتظمة لاسالة الغازات ، حيث تمكن



من إسالة العديد من الغازات وذلك بزيادة الضغط وخفض درجة حرارته ، واستخدام مخاليط مبردة ، حيث استخدم هذا الجهاز المبسط الموضح بالشكل (12) وهو أنبوبية زجاجية على شكل حرف (U) وضع المادة في احد طرفيها وقام بتسخينه في حين يكون

الطرف الآخر مقموسا في مخلوط مبرد ، وعند تصاعد الغاز داخل الأنبوبية نتيجة التسخين نلاحظ زيادة في الضغط ويهرب الغاز الي الطرف الآخر من الأنبوبية والغمس في المخلوط المبرد ، فيتحول جزء من الغاز نتيجة لزيادة الضغط وانخفاض درجة حرارته الي الحالة السائلة .

ولقد تمكن فاراداي اسالة بعض الغازات مثل غاز $Cl_2, H_2S, CO_2, SO_2, NH_3$ ولكنه فشل في اسالة بعض الغازات مثل He, H_2, N_2, O_2 ولذلك سميت بالغازات الدائمة permanent gases مع العلم بأن فاراداي استخدم ضغطا قدره 3000 مم زئبق . وكما سبق الاشارة اليه لكي نصل الي اسالة الغاز ، فانه يلزم تبريد الغاز ما دون درجة الحرارة الحرجة للغاز . ولكن فاراداي فشل في الوصول الي هذه الدرجة من الحرارة الحرجة لانخفاضها الكبير .

Pictet method

طريقة بكتيت (1877)

ولقد نجح هذا العالم في اسالة الاكسجين والهيدروجين وذلك بطريقة تتابعية في التبريد . فعند تبخير سائل غازي تبخيرا سريعا يمكن الوصول على درجة الحرارة منخفضة فمثلا عند تبخير ثاني أكسيد الكربون السائل أمكنه الحصول على درجة حرارة 56°C - وهذه الدرجة كافية لإسالة غاز SO_2 وعند تبخير SO_2 أمكنه الوصول إلى درجة حرارة 130°C - وهذه الدرجة كافية لإسالة غاز O_2 . وقد أمكنه التوصل إلى درجات حرارة أدنى من ذلك تصل إلى 218°C - للاكسجين 238.7°C - للنيتون ، 239.9°C - للهيدروجين 267.84°C - للهيليوم وذلك باستخدام الضغط والتبريد المتتابع .

ويمكن التوضيح بطريقة التتابع (الضغط - التبريد) المستمر بإحدى الطرق التالية :

1 - طريقة ليند - هامسون Lind-Hampson's (1895) باستخدام تأثير جول طومسون للتبريد (Joule-Thomson effect) .

2 - طريقة كلود - هيلان Cloud - Haylan's method والتي تعتمد على الادياباتي (الغجائي) adiabatic expansion .

الطريقة الاولى :

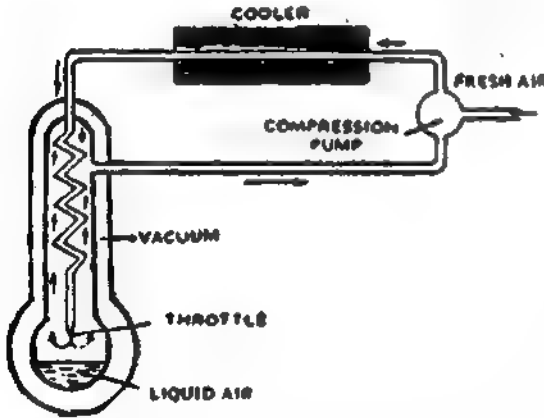


Fig. 13: Lind's Apparatus for the liquefaction of air

يضغط الهواء الخالي من ثاني أكسيد الكربون والمواد العضوية والرطوبة حيث يمرر الهواء المضغوط في أنبوبية حلزونية تحت ضغط قدرة 200 جو ويحيط بها غلاف سوف تنخفض ويبرد الغاز ، والسبب في ذلك أنه عند عملية التمدد سوف يستغل

الغاز جزءا من طاقته الداخلية للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات الناشئة عن الضغط العالي ، فيبرد الهواء ولقد نجح ليند في إسالة بعض الغازات مثل O_2 ، N_2 ولكن عند ظروف درجة الحرارة العادية لا يمكن إسالة بعض الغازات مثل H_2 ، He حيث تبين فيما بعد انه بزيادة الضغط ترتفع درجة حرارتهما .

الطريقة الثانية - كلود :

في هذه الطريقة يسمح للهواء المضغوط لكي يعمل شغلا ميكانيكيا ولهذا فان التبريد سيكون اكبر بالمقارنة بما يحدث في الطريقة الاولى ، وبهذه الطريقة أمكن التوصل الي إسالة لجميع الغازات ، حتى انه في الآونة الأخيرة (1908) توصل العالم كمرلينغ أونيس Kammerlingh Onnes الي إسالة غاز الهيليوم .

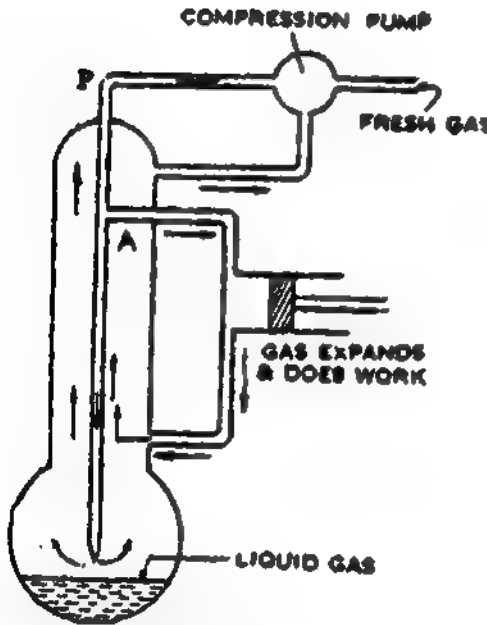


Fig. (14): Claude's apparatus for the liquefaction of gases.

وتتضح طريقة التشغيل بالشكل (14) حيث يشغل الهواء بضاغط فيمر خلال الانبوبة (P) وينقل الهواء الي المنطقة (A) حيث يتمدد الغاز ويعمل شغلا علي مكبس في آلة ثم يضغط الغاز مرة أخرى بواسطة المكبس الالي حيث يذهب ثانية الي غرفة الاسالة . ويبرد الغاز مرة أخرى . وباستخدام ضاغط الهواء مرة أخرى ، فانه سيمر خلال الأنبوبة ليصل الي منطقة الغاز السائل . اما ما يتبقى من غاز فسوف يمسح مرة اخرى بواسطة مكبس صاحب ، وتتوالى

هذه العملية عدد مرات حتى نصل في النهاية الي مراحل مختلفة من التبريد . ولازالت الطرق والتجارب العملية والعملية مستمرة بهدف إيجاد أفضل الطرق العملية والعلمية لإسالة الغازات ، ففي عام (1937) توصل العالمان ديباي جياك الي طريقة أفضل للتبريد وهي إزالة المغناطيسية الاديباتية وذلك باستخدام مواد ممغنطة ولقد أمكن باستخدام مواد بارامغناطيسية مثل كبريتات الجادولينيوم وفلوريد السيريوم . وتبين أنهما أفضل بكثير من المواد الحديدو - مغناطيسية (ferromagnetic) .

أسئلة علي باب الغازات

- 1 - عين وحدات قيمة (R) في المعادلة العامة للغازات ؟
- 2 - اذكر فروض النظرية الحركية للغازات ، ثم أشتق المعادلة الكيناتيكية وبين كيف يمكن اشتقاق كل من قانون بويل ، قانون شارل ، قانون أفوجادرو ، قانون جراهام للانتشار من معادلة النظرية الحركية ؟
- 3 - ماذا يعني بمتوسط ومعدل الجذر التربيعي للسرعة لجزيئات غاز كيف تستطيع حساب سرعة جزيئات الأكسوجين عند درجة حرارة 200°م مقدرة (rms) .
- 4 - احسب درجة الحرارة اللازمة بالسرعة المقدرة (rms) لغاز النتروجين التي تساوي 100 متر/ثانية .
- 5 - عرف كل من عدد الضربات ، متوسط المسافة الحرة ، كيف يمكن حساب عدد الضربات/ثانية/سم³ لغاز الأيدروجين عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (STP) علما بأن نصف قطر الصدمة يساوي 2.24×10^{-8} .
- 6 - عرف ماهو الغاز المثالي ، ماهي مسببات انحراف الغاز الحقيقي عن سلوك الغاز المثالي ، كيف يمكن إيجاد معادل فان درفال ، وحساب الثابت الحرج للغاز مستخدما معادلة فان درفال .
- 7 - احسب الضغط اللازم لواحد مول من غاز الأمونيا عندما يحتمل واحد مول لتر عند 25°م بفرض : أ - سلوكه مملكا مثاليا . ب - باستخدام معادلة فان درفال علما بأن $a = 4.17 \text{ lit}^2 \text{ atm mol}^{-1}$, $b = 0.03707 \text{ lit mole}^{-1}$.
- 8 - اكتب عن : أ - إسالة الغازات .
ب - الظاهرة الحرجة .
ج - عرف النقطة الحرجة لكل من الحرارة ، الضغط ، الحجم ؟
د - اشرح بالتفصيل النحنيات الأيزوثيرمالية لأندروز ؟

البنات الجامعيتين

المحاليل

يعرف المحلول بأنه المخلوط المتجانس لمواد كيميائية مختلفة التي تأخذ نفس التركيب الكيميائي والصفات الفيزيائية في أي لحظة . فالمحلول المكون من مادتين يسمى بالمحلول المزدوج . مثال ذلك محلول مكون من كحول وماء . والمادة التي توجد بكمية أكثر في المحلول تسمى عادة بالمذيب ، بينما المادة الأخرى والتي توجد بكمية أقل بالذائب . وعند الوصول إلى حالة إيزان في الكميات بين المذيب والذائب فإنه لا يوجد حد فاصل بين المذيب والذائب فأيهما مذاب أو مذيب . والأرجح الرجوع إلى ما هو له ثابت عزل أكبر (Dielectric constant) . والمخلوط كما هو مبين في الجدول (1) وهو يبين المخاليل لبعض المخاليل العامة والثابتة .

Table (1) Examples of binary solution

Solute	Solvent	Example
Gas	Gas	Mixture of gases; air
Gas	Liquid	CO ₂ in Water
Liquid	Liquid	Alc./Water
Solid	Liquid	Salt/ Water

Solution of gases in gases

مخاليل غاز في غاز

عندما يختلط غاز مع غاز بشرط عدم تفاعلها كيميائياً ويختلطا خلطاً متجانساً . ففي الحقيقة كل الغازات تذوب مع بعضها في كل النسب ، وعلي ذلك يكونا مخلوطاً غازياً بغض النظر إلى الكثافة لهما . مثال ذلك لو نقطة من بروم وضعت في إناء كبير ، فإن بخار نقطة البروم سترتفع لتعادل كل أركان الإناء بطريقة الانتشار علماً بأن البروم أثقل عدة مرات من الهواء والصفات الفيزيائية للمخاليل الغازية مضافة تقريباً شريطة أن مجموعة الضغط الكلي لا يزيد عن مجموعة الضغوط الجزئية والضغط الجزئي والكلي للمحلول الغازات يحكم بقانون دالتون للضغوط الجزئية كما أن التركيزات للغازات تقاس بضغطها الجزئي في المخلوط .

Solubility of gases in Liquids : ذوبانية الغازات في السوائل :

تذوب الغازات في السوائل لتكون محلول حقيقي . وتعتمد إذابة الغازات المختلفة في السوائل على طبيعة الغازات والمذيبات ، الحرارة والضغط .

هنري (1803) درس إذابة الغازات المختلفة في السوائل المختلفة عند ثبوت الحرارة مع اختلاف الضغط واكتشف العلاقة التي سميت بقانون هنري والذي تنص "على أن إذابة الغاز في حجم معين لسائل عند ثبوت الحرارة تتناسب مباشرة لضغط الغاز فوق السائل " .

وربماصات فقانون هنري يمكن التعبير عنه :

$$\begin{aligned} X_{\text{solute}} &\propto P_{\text{solute}} \\ \text{or} \quad X_{\text{solute}} &= K P_{\text{solute}} \end{aligned}$$

حيث (X_{solute}) التركيز (بالكسر الجزئي) للغاز المذاب في السائل عند ضغط المذاب ، K ثابت التناسب . وقانون هنري يمكن وضعه على هذا الشكل .

$$P_{\text{solute}} = K_H X_{\text{solute}}$$

$$\text{Where } K_H = \frac{1}{K} \quad -1$$

وتسمى بثابت قانون هنري وقيمة (K_H) تعتمد على طبيعة الغاز والمذيب ودرجة الحرارة والوحدات المطبقة للتعبير في P_{solute} .

وحيثما يوجد العديد من الغازات تذوب تلقائيا في مذيب فتكون المعادلة (1) مطبقة لكل غاز على حده . ويمكن أن نعرف ذلك أن "إذابة أي غاز في مخلوط غازي يتناسب طرديا مع ضغطه الجزئي له في المخلوط كما أن ثابت التناسب (K) يختلف مع اختلاف الغاز.

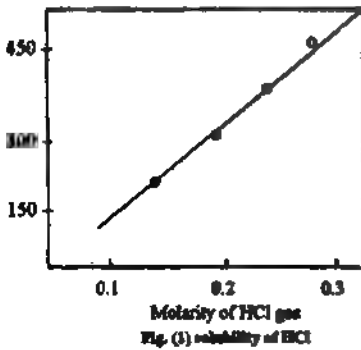


Fig. (3) solubility of HCl

وصحة قانون هنري يمكن توضيحه في الشكل (1) لإذابة يد كل في البنزين الجاف عند 30م . فقانون هنري يكون مطبق للمحلول المخفف حيث رأي انحراف في الغاز الذي يذوب بشدة في المذيب لأنه يتفاعل كيميائيا مع المذيب أو يتأين. مثال ذلك إذابة ثاني اكسيد الكبريت ، الأمونيا ثالث اكسيد الكبريت ، الكلوريد ،

(5) للمحاليل

البروميد، كلوريد هيدروجين ، ثاني اكسيد النتروجين في الماء فنجد انحرافا عن قانون هنرى وعلي ذلك لو أن كمية من غاز تكون موجودة في محلول في حالة حرة أو مرتبطة ، فمن الملاحظ ان هذه الكمية تزيد في نسبة ضغط الغاز كما هو مطلوب في العلاقة (1) . وذوبانية أي غاز في سائل تقل مع زيادة درجة الحرارة كما وجد من معادلة هنري، كذلك نفس الغاز يهرب من الغاز عند غليان السائل وهذه ليست حقيقة يمكن تطبيقها علي كل الغازات، حيث يوجد بعض الغازات تذوب في السائل عند درجة حرارة عالية ومن أمثله غاز كلوريد الايدروجين وليس من السهل إخراجة من السائل بواسطة التسخين. حيث يزداد تركيز يد كل في السائل بالتسخين ونحصل في النهاية علي تركيز قدره 20%.

أ - محاليل السوائل في السوائل : Solution of liquids in liquids

محاليل السوائل يمكن أن تقسم الي ثلاثة مجموعات

انظمة السوائل في السوائل

نظام (1)	نظام (2)	نظام (3)
محاليل لها صفة الاذابة الكاملة بجميع النسب كما في إذابة بنزين - طولوين او الماء في الكحول.	محاليل لها صفة الاذابة الجزئية مثل الفينول في الماء ، الانهليين والهكسان	محاليل لها صفة عديمة الاذابة عموما مثل البنزين - ماء ، كبروسين - ماء.

نظام واحد - محاليل ذات إذابة كاملة : Completely miscible liquids

المخاليط المزدوجة للمركبات المذابة كاملا . تنقسم الي قسمين محاليل مثالية ، محاليل غير مثالية .

المحاليل المثالية :

يعرف المحاليل المثالية الذي لا تتغير صفاته الفيزيائية أو الكيميائية عند كل الظروف من الحرارة والضغط والتركيز أي أن $a_A = X_A$ ، $a_B = X_B$ ويعرف ثيرموديناميكا انه في تكوين المحلول المثالي لا يحدث تغيير في الانتالبي او الحجم .

$$\Delta H = 0 \quad , \quad \Delta V = 0 \quad \text{أي أن :}$$

والضغط البخاري للمحلول يعطي صورة مبسطة حول سلوكه بالإضافة إلى تلك الصفات الثيرموديناميكية . ولهذا السبب نحن الآن نراعي الضغط البخاري لكل من المحلول المثالي والحقيقي .

Vapour pressure of ideal solutions : الضغط البخاري للمحلول المثالي :

نعتبر السائل A والسائل B يذويان مع بعضهما بكل النسب ليكونا محاليل مثالية وهما محلولان غير اليكتروليتين ومتطائران وقد وجد عملياً ان الضغط البخاري لكل مركبة علي حدة في المحاليل المثالية يتناسب مع النشاطية (الفعالية) (a) وحيث ان المحاليل مثالية فإن $a_A = X_A$ وكذلك $a_B = X_B$. ولهذا .

$$P_A \propto X_A \quad \text{or} \quad P_A = P_A^0 X_A \quad -2$$

$$\text{and} \quad P_B \propto X_B \quad \text{or} \quad P_B = P_B^0 X_B \quad -3$$

حيث كلا من P_A, P_B هما الضغط البخاري للسوائل النقية B, A علي التوالي . والمعادلتين 2,3 هما لقانون راؤولت الذي ينص علي "الضغط البخاري لأي مركبة متطايرة لمحلول تكون مساوية للضغط البخاري للمركبة النقية مضروبة في الكسر المولي للنس المركبة في المحلول".

هذه المحاليل التي تطيع قانون راؤولت تعرف بالمحاليل المثالية ومجموع الضغط الكلي P لثل هذه المحاليل تبين من قانون دالتون للضغوط الجزئية .

$$P = P_A + P_B \\ = X_A P_A^0 + P_B^0 X_B \quad -4$$

بينما $X_A = 1 - X_B$ فان معادلة (4) تكتب

$$P = (1 - X_B) P_A^0 + X_B P_B^0 = (P_B^0 - P_A^0) X_B + P_A^0 \quad -5$$

فعند درجة حرارة معينة فإن تكون ثابتة . اذا برسم

P مقابل X_B نجد أنها تعطي خط مستقيم علي P مقابل X_B عند $X_B = 0, P = P_A^0$.

ملاحظة : النشاطية أو الفعالية (a) لها علاقة بالتركيز الكلي (m) ومعامل النشاطية (v) أي أن العلاقة بين (m, a and v) تكون $a = vm$ تكون للمحلول المثالي $v \rightarrow 1$ لذا $a = m$.

في الشكل (2) الخط المستقيم الثقيل لهذا الرسم يبين المجموع الكلي للضغط للمحاليل المثالية علي

الخط المستقيم الذي يربط P_B^0, P_A^0 .

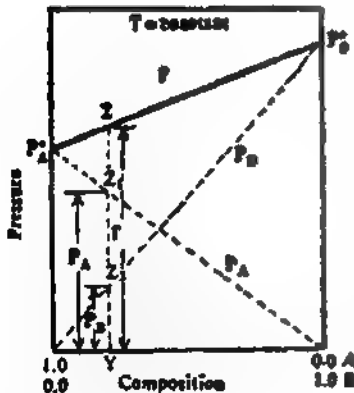


Fig. (2): Total and partial vapour pressures of ideal solutions.

(5) المحاليل

بمعنى مجموع الضغط البخاري هو بين الكونيات وهي في حالة نقية . والمعادلة (3,2) للضغوط الجزئية للمكونات الجزئية للمحلول وهما يتغيران خطيا $P_B = P_A = P_A^0$ عند $P_B^0 = 0$ الى $P_A^0 = 0$ ، $P_B^0 = 1$ عن $P_B = P_A^0$ ومجموع الضغط مساويا لمجموع الضغوط الجزئية الواقعة على كل التركيزات (Intermediate concentration) الوسطية بين المادة الأصلية والمادة النهائية . والشكل (2) يوضح الضغط الجزئي لكل مادة للمحلول المثالي لكل مكونة أقل من الضغط البخاري للمادة في حالة نقية . وعندما يكون المحلول مخفف جدا فإن قانون راؤولت يطبق غالبا علي المذيبات .

$$P_{\text{solvent}} = X_{\text{solvent}} \times P_{\text{solvent}}^0$$

مثال : الضغط البخاري للمركبات رابع كلوريد الكربون (CCl_4) ، رابع كلوريد السيليكون (SiCl_4) عند درجة حرارة 20م . هما 114.9 ، 238.3 مم علي التوالي . ولو ان الكسر الجزئي 0.52 لرابع كلوريد الكربون . احسب مجموع الضغط البخاري لهذا المخلوط مع اعتبار ان كلا منهما مثاليا

الحلـ

$$0.25 = X_A \text{ الكسر الجزئي لرابع كلوريد الكربون}$$

$$0.48 = (0.52 - 1) = X_B \text{ الكسر الجزئي لرابع كلوريد السيليكون}$$

The partial pressure are

$$\text{CCl}_4 (P_A) = X_A P_A^0 = 0.52 \times 114.9 = 59.7 \text{ mm}$$

$$\text{SiCl}_4 (P_B) = X_B P_B^0 = 0.48 \times 238.3 = 114.4 \text{ mm}$$

$$\therefore \text{The total vapour pressure } P = P_A + P_B$$

$$= 59.7 + 114.4 = 174.1 \text{ mm}$$

مثال : الضغط البخاري عند 40°C لمحلول يحتوي علي 3.0 mol من الهبتان ، 5.0 mol من الأوكتان (بفرض مخلوط مثالي) ؟ إذا علم أن الضغط البخاري 0.121 atm للأول والثاني 0.041 atm .

الحلـ

$$\text{عدد المولات الكلية} = 3 + 5 = 8$$

$$X_{\text{heptane}} = \frac{3}{8} = 0.375$$

$$X_{\text{octane}} = \frac{5}{8} = 0.625$$

الضغط البخاري هو

$$\begin{aligned} P_{\text{total}} &= X P^{\circ}(\text{heptane}) + X P^{\circ}(\text{octane}) \\ &= 0.375 \times 0.121 + 0.625 \times 0.041 \\ &= 0.071 \text{ atm.} \end{aligned}$$

مثال : أحسب الضغط البخاري 1.0 m لمحلول غير متطاير ، لذاب غير متفكك في الماء عند 50°C (بفرض التكوين مثاليا) . إذا علم أن الضغط البخاري عند هذه الدرجة 0.122 atm .

الحل —

الكسر المولي للماء في 1.0 m محلول هو 0.982 كما ذكر سابقاً .
ويكون الضغط البخاري لهذا النوع هو :

$$\begin{aligned} P_{\text{total}} &= X P^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 0.982 \times 0.122 \\ &= 0.120 \text{ atm} \end{aligned}$$

2 - المحاليل الحقيقية (غير مثالية) : 2- Non-ideal solutions

المحلول الغير مثالي هو الذي يكون فيه النشاطية (الفعالية) ليست مساوية لكسره الجزئي عند أي تركيز ، وغط ، أي أن $a_B \neq X_B$ ، $a_A \neq X_A$ وزيادة علي ذلك لهذا المحلول يكون مصحوبا بالتغير في الحجم والانتالبي $\Delta H \neq 0$ ، $\Delta V \neq 0$. مثل هذه المحاليل لا تطيع قانون راؤولت عند أي تركيز أو حرارة أو ضغط .

الضغط البخاري للمحاليل الحقيقية : Vapour pressure of real solutions

ازواج قليلة للمحاليل الذائبة تطيع قانون راؤولت في كل خطوة من التدرج التام للتركيزات ، مثل هذه الأزواج ماء - ميثانول ، ماء - إيثانول ، رابع كلوريد الكربون - الهكسان الحلقي ، بنزين - طولوين برسم ذلك في الشكل (3) لمزيج من إيثيلين ثنائي البروميد - بروبالين ثنائي البروميد عند درجة حرارة 358.2 فهرنهايت كيفما معظم الأنظمة لا تطيع قانون راؤولت إما اكبر أو أقل درجة معتمدة علي طبيعة السوائل والحرارة .

وطبيعة هذا الانحراف من قانون راؤولت يمكن مشاهدته في الأشكال (4، 5) رسمت هذه الأشكال للضغط البخاري والضغط الجزئي لسوائل ذو الأنظمة المزوجة (الثنائية)

مقابل كسرهما المولي . شكل (4) يبين نظام مكون من - ميثيل الدهيد (methylal) - ثاني كبريتيد الكربون والذي له انحراف موجب عن قانون راؤولت حيث منحني الضغط البخاري يأخذ قيمة أعلى وتكون أعلى من الضغط البخاري لكلا السائلين في الحالة النقية . وبالعكس في شكل (5) كما في السائلين اسيتون - كلوروفورم حيث لها انحراف سالب عن قانون راؤولت والضغط البخاري للمحلول المزوج يمر خلال قيمة أدنى ويكون أقل من الضغط البخاري للمركبتين وهما في حالة نقية .

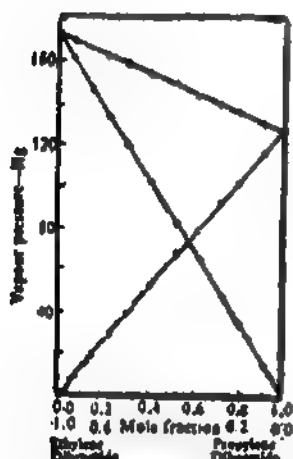


Fig. 3. Vapour pressure of ethylene dichloride-propylene dichloride system at 25.5°C.

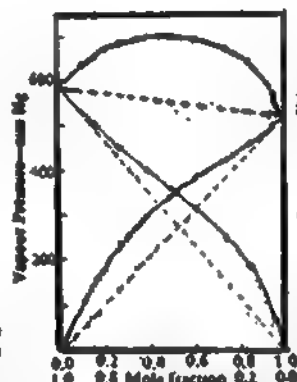


Fig. 4. Vapour pressure of methylal-carbon disulphide system at 25.5°C.

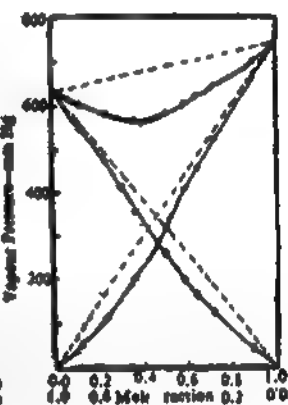


Fig. 5. Vapour pressure of acetone-chloroform system at 25.5°C.

نظرية التقطير الجزئي للمحاليل الثنائية المذابة

Theory of fractional distillation of binary miscible solution

يمكن فصل السوائل التي تذوب بجميع النسب بواسطة التقطير التجزيئي لوجود اختلاف بين السائلين في نقطة الغليان . نرى من الأشكال المرسومة لثلاثة أنواع من المحاليل المختلفة . طبيعياً يوجد اختلاف في سلوك السوائل مع ثبات ضغط التقطير . ولهذا فإن دراسة منحنيات الحرارة مقابل التركيب تكون مهمة لفصلها بواسطة التقطير التجزيئي . حيث يوجد ثلاث منحنيات للحرارة مقابل التركيب وسوف نتناول هذه الأنواع الثلاثة في الدراسة .

النوع الأول (I) : نفترض مخلوط سائل له التركيب L_1 ثم سخن هذا الخليط عند

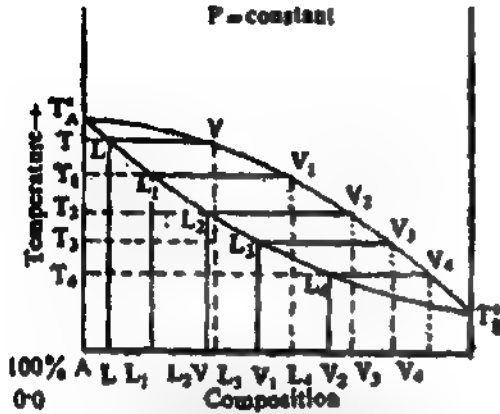


Fig. 6. Boiling point diagram illustrating fractional distillation of a solution of type I.

T_1 شكل (6) . من الشكل

نلاحظ أن البخار يأخذ تركيب النقطة (V_1) وأعطيت هذه النقطة

برسم خط عند T_1 . يدخل

البخار في عمود التجزئة ويبرد

حتى درجة حرارة T_2 .

وعند الحرارة T_2 نجد مخلوط

غير متجانس سوف ينفصل

خارجا إلى السائل L_2 ويعود

التركيب L_2 إلى الدورق والضغط

البخاري للتركيب V_2 . هذا

البخار سوف يمر لأعلى عمود التجزئة . ثم يكثف أو يبرد إلى درجة الحرارة T_3 الذي

سوف ينفصل إلى السائل L_3 . وبالتسخين والتبريد مرة تلو الأخرى فإننا نحصل على

فصل لسائل 100% للـ A أو السائل B . كما نلاحظ النوع الأول لهذين المركبين أن

إنهما من قانون راؤولت بسيط جدا أو أنهما يتبعان قانون راؤولت ثم يمكن فصلها

بواسطة التقطير التجزيئي إلى مكونات نقية .

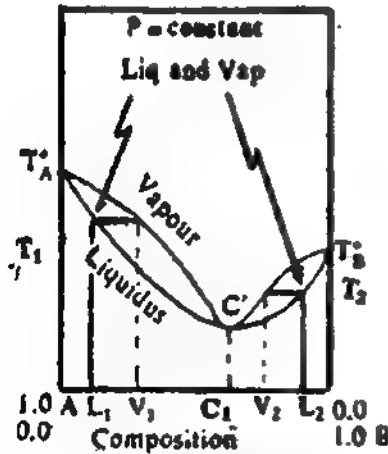


Fig. 7. Boiling point diagram for a solution of the type II (Positive deviation).

النوع الثاني (II) : شكل (7) لو أن

محلول معين له تركيب L_1 فأول جزء

للضغط البخاري يتخذ له تركيب V_1 مقرب

إلى النقطة C وباستمرار عمليات التقطير فإن

نفس الخطوات سوف تستمر كما جاء في

متابعة تقطير النوع الأول مبينا أن في

النهاية المتبقي المركب النقي A^0 والذي له

درجة غليان T_A^0 وعلي الناحية الأخرى .

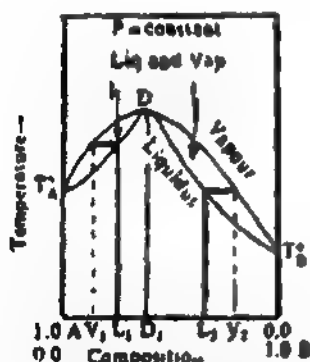
لو أن نقطة البخار (V_1) كثفت وقطرت عند

ثابت التقطير البخاري C_1 . وعند هذه

النقطة بالتقطير المستمر لا نحصل علي تقطير او فصل للمركبتين . اذا أي مخلوط للنوع II يأخذ التركيب بين A, B سوف ينفصل بواسطة التقطير التجزيئي فقط من المتبقي للمركب النقي والمتبقي من نهائي التقطير ذوي التركيب C_1 لا يعطي مركب نقي للمادة B حيث أن درجة المادة النقية B أعلى من التركيبية (C) .

وعلى العكس ، المخلوط له التركيب L_2 بين C_1 و B قطر عند حرارة T_2 . سوف يعطي الضغط الجزئي عند V_2 . بمعنى أنه غني بالمخلوط الثابت الغليان C . وباستمرار عملية التقطير في المتبقي فإننا نصل الي تركيبة غنية بالمادة (B) بينما التقطير في النهاية سوف يصل للمادة ثابتة الغليان للمخلوط (C) . ننتج من كل هذه المخالط من اليمين للمخلوط الثابت الغليان ، فالمادة النقية (B) سوف نحصل عليها في المتبقي والمادة (C) في التقطير والمادة A لا يمكن الحصول عليها .

النوع الثالث (III) : سلوك المخلوط للنوع الثالث في عملية التقطير تشبه لنفس ما جاء في عملية التقطير للنوع الثاني (II) الا أنه يوجد اختلاف فقط في الكمية المتبقية



(Fig. 8. Boiling point diagram of a solution of the type III (Negative deviation).

تصل الي أعلى كما جاء في الشكل (8) . أي عند هذه النقطة فإن درجة الغليان لها قيمة أعلى من كل من درجتى غليان المركب A والمركب B وهما في الحالة النقية ولو بدأنا بتركيبه معينة عند النقطة (L_1) بين (A, D_1) . فان التقطير سوف يكون عند (V_1) سوف يعطي ويكون غني بالمادة (A) ، بينما المتبقي سوف يتحرك الي D_1 ويقترب منه . وبإعادة التقطير للبخر مرة أخرى فإننا نصل في النهاية لمركب نقي من (A) والمخلوط الذي يبين B, D_1 ، ذي التركيبية

L_2 فباللتقطير يعطي بخار له تركيبة V_2 غنية بالمادة (B) أكثر من ذي قبل أي من المحلول وبالتكثيف نحصل علي تركيبة (V_2) قريبة من المركب (B) وغنية به ، وتركيبه المتبقي تنحرف ناحية النقطة D_1 وتصل إليه . بينما بإعادة التكثيف مرة أخرى فإننا نصل لمادة نقية من (B) .

المخاليط الازوتروبية : Azeotropies or azeotropic mixtures

توصف المخاليط ذات درجة الغليان الثابتة " المخاليط التي لها درجات غليان في الحالة السائلة مساوية لدرجة غليانها في الحالة البخارية) تسمى بالمخاليط الازوتروبية . بمعنى عند تكثيفها تعطي نفس التركيب وهي في الحالة البخارية . وعليه لو تغير الضغط، اذا كلا من نقطة الغليان والتركيب للمخلوط الازوتروبي سيتغير . وبالتالي ، المخلوط الازوتروبي مركب غير محدد وتركيبه يجب ان يظل ثابت علي مدى درجات من الحرارة والضغط . التركيب ونقطة الغليان لبعض المخاليط الازوتروبية عند ضغط 760 مم زئبق مدون في الجدول التالي جدول رقم (2) .

جدول (2) تركيب ونقطة الغليان لمخلوط اوتروبي (ضغط جو 7600 مم زئبق)

وزن المركبة في المخلوط	نقطة غليان (C)	(B)	(A)	
79.76	108.5	كلوريد ايدروجين	ماء	مخلوط اوتروبي،
68.00	120.50	حمض نيتريك	ماء	درجة غليان
82.00	149.50	حمض فورميك	بيريدين	عالية
80.00	64.70	اسيتون	كلور فورم	
35.00	139.70	بيريدين	حمض خليك	
77.00	119.50	4,1 دايوكسان	حمض خليك	
04.40	78.15	ايثانول	ماء	مخلوط اوتروبي
79.40	55.70	ميثانول	رابع كلوريد الكربون	درجة غليان
76.00	39.25	اسيتون	ثاني كبريتيد الكربون	ادنى
32.20	67.80	بنزين	ايثانول	
57.00	92.60	ماء	بيريدين	
97.00	46.10	استر	ثاني كبريتيد الكربون	

فصل المخلوط الازوتروبي : المخلوط الازوتروبي يمكن فصله فقط الي مكوناته بالوسائل الكيميائية أو الفيزيائية . نقترح . الجير يمكن استخدامه لسحب الماء من مخلوط ماء - ايثانول الازوتروبي لتحضير الايثانول المطلق . طريقة متعاقبة في تحضير الكحول المطلق نصف بنزين سنحصل علي مخلوط اوتروبي جديد ذو أقل درجة غليان من المخلوط الازوتروبي ويقطر بعد ذلك ، حيث نحصل علي مخلوط اوتروبي جديد له درجة غليان أدنى لكل المواد الثلاثة المتكونة في المخلوط (ماء- ايثانول - بنزين) ثلاثية ، أول التقطير يقطر جيداً في هذا المخلوط الثلاثي يفصل كل الماء . وثاني جزء في التقطير في

المخلوط الكحولي والبنزين ، فصل كل البنزين المتبقي وآخر في هذه المجموعة الكحول المطلق المتبقي في الدورق .

والطريقة الفيزيائية لفصل المخلوط الازوتروبي أننا نجرى تجزئة متعاقبة ودورية أو إضافة مادة عديمة الذوبان . وإنه من المهم ملاحظة بعض التطبيقات للمخلوط الازوتروبي .

1 - مخلوط يد كل + ماء يعطي عن 108.5م وضغط جو 760مم زئبق ويحتوي على 20.44% يد كل التكون (المحضر) . لتحضير محلول قياسي معلوم الحجم يخلط حمض الهيدروكلوريك والماء . الكمية المضافة من الماء تعتمد على ضغط التقطير . والتركيز لهذا الحمض في المخلوط يتراوح من 20.31 إلى 20.24 عند ضغط 730 مم زئبق و 760 مم زئبق على التوالي .

2 - مبدأ التقطير الازوتروبي يستخدم في تحكم درجة الحرارة بواسطة النتح . حيث النتح المخلوطي 99% ماء ، 1% أحماض دهنية ، حيث له درجة غليان أقل بكثير من مكوناته وعليه يمكن تبخيره .

عمود التجزئة : The fractionating column

العمليات المستخدمة لفصل المخاليط بواسطة التقطير هي في حد ذاتها معقدة وصعبة لأن كل تجزئة سوف تتطلب فصل البخار من المحلول بواسطة التكثيف يتبعه إعادة تقطير في عملية غير مستمرة . فبدلاً من ذلك الفصل البنزول في العمليات المستمرة يسمى بالتقطير التجزئي باستخدام جهاز كالمبين في الشكل (9) والذي يعرف بعمود التجزئة . وهذا الجهاز يتكون من ثلاث أجزاء رئيسية (جزء تسخين S) ، عمود F الذي يتكون من سلسلة أطباق P ومكثف C .

يسخن المخلوط أولاً للتقطير ويدفع داخل الأنبوبة E إلى واحد من هذه الأسطح فوق سطحين من الأطباق . الأسطح السفلي نجد السائل يقابل البخار المتحرك لأعلى من خلال أغشية الفقايع . وهذه الأغشية يستتبع عدد من 6 إلى 7 وقد جمعت هذه الأغشية لخروج الفقايع منها خلال سطح السائل قبل هروبها . في هذه العملية بعض من المركبات الأقل تطايراً يكثف البخار الخارج . والجزء الأكثر تطايراً يكثف السائل الخارج . والبخار المرتحل إلى الأطباق العليا خلال الطبق 3 و 4 يكون غني بالمكونات الأكثر تطايراً عن الأطباق الأدنى ، بينما السائل الذي يمر إلى الأطباق الأدنى من الطبق رقم (5) يكون غني بالمكونات التي أقل تطايراً عن الذي أعلى منه وهكذا . وعموماً فإن الأطباق (P) التي في العمود تعمل كما لو كانت جهاز تقطير ثابت مضفر .

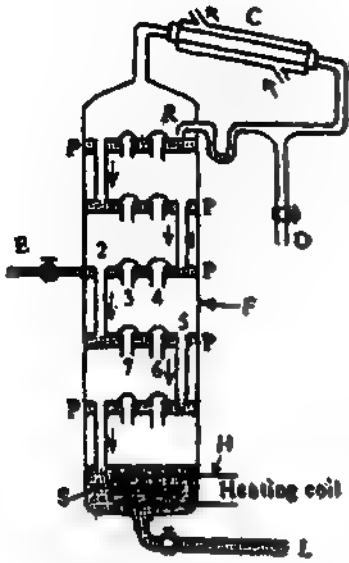


Fig. (9) Schematic diagram of

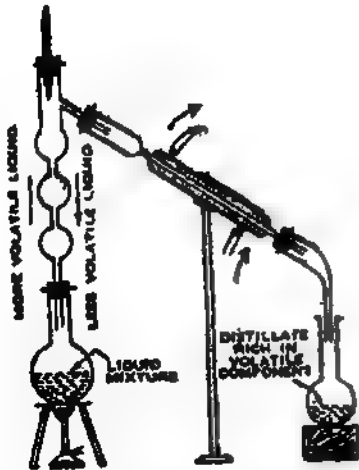
ولعمل أفضل في التقطير فإنه يجب العمل علي زيادة أسطح الاطباق حتي تصل عمود تجزئة ذات أمكنة عالية في التقطير . وفي النهاية فإن الأقل تطائرا من المركبات يصل في النهاية الي القاع في العمود والذي يرمز له بالرمز (S) ثم يسحب من الفتحة (L) اسفل الجهاز شكل (9) . بينما الأكثر تطائرا فإنه يخرج من أعلى قمة العمود . البخار الغازي سوف يكثف بالمكثف (C) حيث تحدث إسالة لهذا الغاز . بعض من هذه السوائل تسحب خلال الفتحة D والبعض الآخر يمر خلال الفتحة R الي الجهاز مرة أخرى تحفظ ولحفظ كمية مكثفة

نقية في الجهاز فوق أسطح الأطباق حتى تحفظ هذه الأطباق من التلف ولعدم سداد فتحات الميون الخاصة بالفاقيع .

Laboratory fractionating column

عمود التجزئة المعملی:

مثل هذه الأعمدة التي تستخدم في العمل لعمليات التجزئة او الفصل كثيرة التشكيل. الأساس في مكونات مثل هذه الأعمدة مكونة من أنبوبة طويلة بها انتفاخات وفي نهايتها فتحات (هذه الانتفاخات بصلية الشكل).



[Fig. (10) A typical laboratory fractionating column.

وعמוד التجزئة يكون محكم في رقبة دورق التقطير ، حيث بخار غليان السائل يمر أعلى من خلاله ويسحب الي المكثف . وعلى العموم يوضع في نهاية عمود التجزئة الطويل ترمومتر لقراءة درجة غليان السائل المراد تقطيره كما هو مبين في الشكل (10) . وفي نهاية عمود التجزئة أيضا يفصل المكثف بالعمود . وفي نهاية المكثف من النهاية الأخرى دورق لاستقبال البخار المكثف الأكثر تطائرا . وعمل هذه التجربة أن البخار الأكثر تطائرا هو الذي

يمر من خلال عمود التجزئة أما الذي أقل جزئيا في التطاير فحدث له تكثيف ليرجع مرة أخرى الي موزق أسفل . حيث نلاحظ أن كل انتفاخ في العمود تمثل في حد ذاته وحدة تكثيف مستقلة بذاتها . معتمدة أساسا علي درجة الغليان للسائل .

ب - سوائل جزئية الامتزاج: Partially miscible liquids

لقد شرحنا فيما سبق السوائل المثالية والتي تذوب بكل النسب مثل ماء + ايثانول (كل منهما قوى القطبية) وكذلك (البسزين - رابع كلوريد الكربون) و (كلاهما عديمي القطبية) . وعلى الناحية الأخرى يوجد سوائل مختلفة القوة الجزئية مثلا واحد قطبي والآخر عديم القطبية ، وبالتالي فإن الذوبانية ربما تكون جزئية (Partially) . والضغط البخاري الجزئي لمثل هذه المحاليل تكون موجبة الانحراف بشدة عن قانون راؤولت . أي بتوالي عملية الإضافة من واحد الي آخر ، تكون نسبة الذوبانية بينهما جزئية وتصل الي نهايته بعدها تكون الذوبانية غير ممكنة ، الأمر الذي يؤدي الي وجود سطحين منفصلين . وتسمي أسطح المحاليل في حالة الاتزان بالمحاليل المتبادلة (Conjugate solutions) . حيث الضغط البخاري لها عند الاتزان لها نفس الضغط البخاري (مجموع ضغط المحلولين) وتتغير هذه النقطة الاتزانية بتغير درجة الحرارة ومن أمثلة ذلك ، فينول ، ايثر ، أنيلين ، أميل ، بيوتيل مع ماء وأنيلين مع هكسان . ثاني كبريتيد الكربون مع كحول ميثيلي .

كما يوجد ثلاثة أنواع من أنواع هذه المحاليل . وسوف ندرس تأثير درجة الحرارة علي هذه الأنواع الثلاثة .

1 - أنظمة أنيلين - ماء : The aniline - water system

عند إضافة كمية بسيطة من الأنيلين الي كمية معلومة من الماء عند درجة الحرارة العادية (درجة حرارة الغرفة) ويرج المخلوط ، نلاحظ ذوبان الأنيلين في الماء مكونا سطحاً واحداً . وعليه عند إضافة كمية كبيرة من الأنيلين تصاف مرة أخرى الي الماء ، نلاحظ تكوين سطحين ، السطح الأعلى هو الأنيلين مكونا نسبة من الأنيلين مذابة مع سطح الماء والنسبة الأخرى عبارة عن سطح للأنيلين نفسه . وباستمرار الإضافة من الأنيلين فإنه يؤدي السطح الغني بالماء يقلله في الحجم حتي عدم ظهوره ، تاركا سطح واحد فقط للسائل عبارة عن ماء في الأنيلين عند ثبوت الحرارة ، بإضافة أي من الأنيلين أو الايثير

الى الماء فإنه فقط يغير في نسبة الحجم ولكن لا يغير تركيبها . ويزداد ارتفاع درجة الحرارة فإن التداخل التبادلي للإذابة يزداد وعند الوصول الى درجة حرارة 167°C فإن سطحي السائلين لهما نفس الشكل ومتماثلين مؤديا الى السائلين مذابين كاملا .

شكل (11) يبين تداخل الاذابة للماء (قطبي) والأنيلين (غير قطبي) مع التغير في

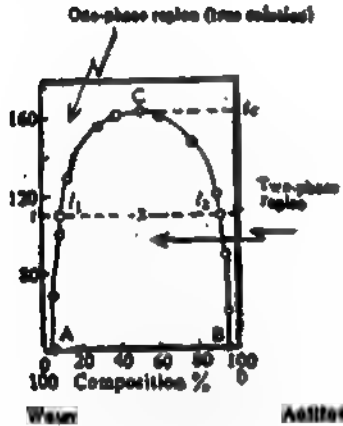


Fig. (11) Mutual solubility of water and aniline at various temperatures.

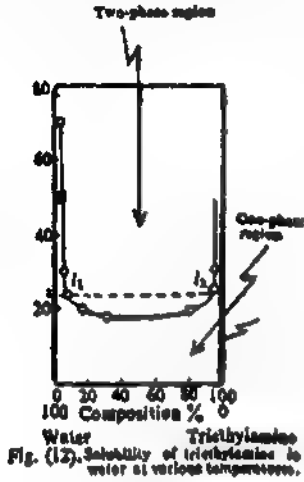
درجة الحرارة . المنحني ACB المعطى لدرجة مقدارها $(^{\circ}\text{C})$ ، النقطة (X) تشير للنظام في حالة منطقة ذات سطحين (محاليل متبادلة) (conjugate solutions) . لهما نفس التركيبة (L_1, L_2) ، الرمز L_2 حاوي للماء بكمية أقل (الأنيلين أكثر). خارج هذا الإطار (ACB) من الشكل فإن المحلولين في إذابة كاملة ويكونا سطحا واحدا . كل التركيبات بين الماء النقي و L_1 تنتج محلول غير مشبع للأنيلين في الماء ، وعلى كل التركيبات بين L_2 والأنيلين النقي تنتج

محلول غير مشبع للماء في الأنيلين . وفي داخل الاطار (ACB) فإننا نجد كل من الماء والأنيلين لهما سطحين منفصلين . والمنحني يبين عند ارتفاع درجة لنقطة معينة (C) على الشكل . لدرجة الحرارة (t_c) عند النقطة (C) تعرف درجة الحرارة الحرجة .

والجدول (3) يبين درجة الحرارة المقابلة للتركيبية ممبرا عنها النسبة بالوزن عدد من الأنظمة .

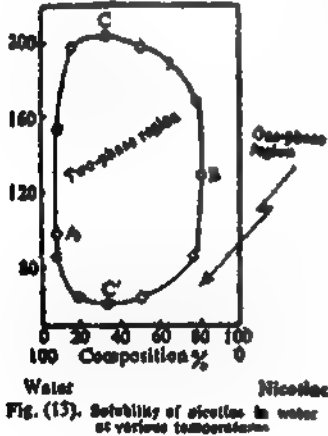
النظام		درجة الحرارة الحرجة		التركيب	
A	B	$(^{\circ}\text{C})$		A%	B%
أنيلين	هكسان	59.60		52	48
بنزين	الكبريت	163.00		35	65
ميثانول	هكسان حلقى	49.10		29	71
ميثانول	ثاني كبريتيد الكربون	45.50		20	80
ماء	أنيلين	167.00		42	58

2 - أنظمة ثلاثي إيثايل أمين - ماء :



تأثير الحرارة علي الإذابة المتبادلة لمركب ثلاثي إيثايل أمين وماء يمكن مشاهدته في الشكل (12) . نلاحظ أن كلا من السائلين تسمى الامتزاج في المرحلة ما قبل درجة حرارة 18.5°C ، وتقل درجة الامتزاج للسائلين وتنفصل الي سطحين . وعليه عند 4°C مثلا - المحلول بـ نسبة ثلاثي إيثايل أمين في الماء تكون في حالة الاتزان تكون بنفس القدر بـ نسبة الماء في ثلاثي إيثايل أمين . الدرجة التي عندها السائلين يصبحان مزجتهما تام تسمى في هذه الحالة درجة الحرارة الحرجة الأدنى كما في مثل هذا النظام .

iii - The nicotine- water system



3 - نظام نيكوتين - ماء :

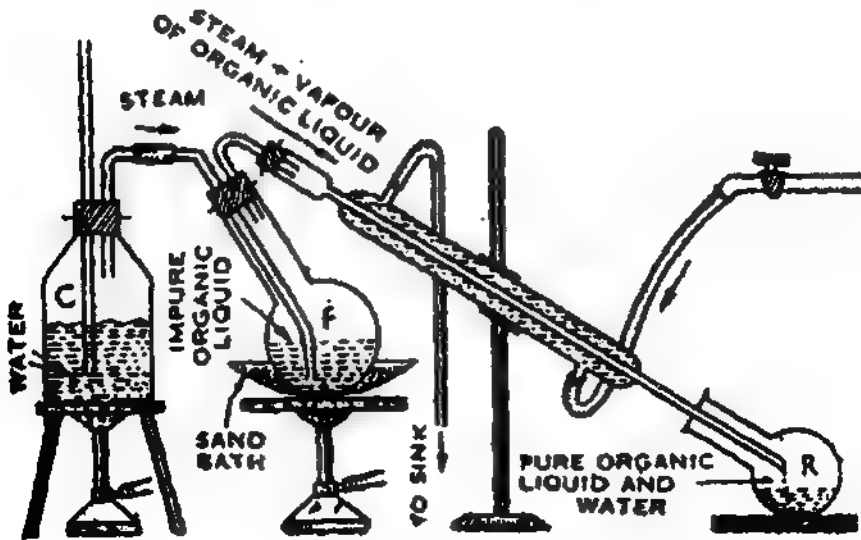
في نظام نيكوتين - ماء يكتسب النظام اثنين من درجة الحرارة الحرجة . درجة حرارة عظمى ودرجة حرارة أدنى كما هو مبين بالشكل (13) . في المنطقة المغلقة نجد أن المادتين جزئية الامتزاج . ودرجة الحرارة الحرجة كما هو مشار إليها بالرمز (C) هما 208°C ، 60.8°C والتركيب المقابل لـ (C,C') عند نسبة تركيب 34% نيكوتين . عند الرمز (A) درجة الحرارة 94°C - 95°C . أقل كمية نيكوتين مذابة في الماء ، بينما يكون الماء يكون أقل ذوبانية في النيكوتين عند 129°C الي 130°C النقطة (B) .

C - Immiscible liquids

ج- السوائل عديمة الامتزاج :

السوائل عديمة الامتزاج هي السوائل التي لا تعزج ببعضها في جميع النسب ، بمعنى إضافة سائل الي سائل في جميع الإضافات ليس لها تأثير علي عدم الذوبانية مثل

هذه الأنواع . (ماء - زيتون) ، (ثاني كبريتيد الكربون - ماء) حيث ان كل سائل له ضغط بخاري لا يعتمد أي منهما علي الآخر . ومجموع الضغط البخاري في هذه الحالة مساويا لمجموع الضغوط للمائتين كل علي حده . وطبقا لقانون دالتون فإن $P = P_A^0 + P_B^0$ حيث (P) مجموع الضغط الكلي ، بينما هي الضغط البخاري للمائتين A, B علي التوالي . والمخلوط لها يغلي عندما يكون P_A^0, P_B^0 الضغط البخاري للمخلوط مساويا للضغط الجوي ، وعليه فان الضغط البخاري للمخلوط هو مجموع الضغط البخاري للمكونات . وبالتالي فان درجة الغليان للمخلوط تكون أقل من أي مكون . مثال ذلك عند ضغط خارجي 734 مم زئبق نجد الماء يغلي عند 99°م ، الكلور بنزين يغلي عند 131°م ولكن المخلوط الكلي يغلي عند 91°م عند نفس هذه الدرجة من الضغط . وأيضا لا يوجد تغير في مجموع الضغط البخاري عند أي درجة حرارة مع أي تغير في النسبة بينهما . ولفصل مثل هذه الأنواع يستخدم الجهاز شكل (14) ويتكون من غلاية (C) والبخار المعجل من الغلاية ينقل الي دورق كبير (F) يحتوي علي المخلوط المراد فصله . هذا الدورق الكبير متصل بمكثف خارجي (البيج) ، والبخار المكثف يجمع في دورق مستقبل (R) أخيرا يعطي مكون نقي الذي يجب فصله بواسطة قمع فصل من الماء الذي يأتي معه ويخفف بعد ذلك ويماد تقطيره مرة أخرى .



(5) المحالول

كمية الماء والمادة يمكن حسابها . بفرض ان نقطة الغليان للمحلول والضغط البخاري للمكونات هما P_A^0, P_B^0 . فلو فرض ان X_A, X_B الكسر المولي للمكونين في منطقة البخار وعليه فإن

$$P_A^0 = X_A P \quad -6$$

$$P_B^0 = X_B P \quad -7$$

حيث أن (P) مجموع الضغط الكلي وينقسمه المعادلة (6) علي (7) نحصل علي

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{X_A}{X_B} \quad -8$$

وحيث أن $\frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ حيث أن (n_A, n_B) هما عدد المولات للمادة

(A, B) عند أي حجم للبخار وبالتعميم في المعادلة (8) نحصل علي :

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{n_A}{n_B} \quad -9$$

وبما أن $n_B = \frac{w_B}{M_B}, n_A = \frac{w_A}{M_A}$ حيث w_B, w_A هما الاوزان لكل من A, B في

أي حجم M_B, M_A الاوزان الجزيئية علي التوالي . وتصبح المعادلة (9)

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{w_A M_B}{w_B M_A} \quad -10$$

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{M_A P_A^0}{M_B P_B^0} \quad -11$$

والمعادلة (11) تعطي علاقة مباشرة للأوزان للمكونات المتطورة من الأنظمة الثنائية من

السوائل عديدة الامتزاج للأوزان الجزيئية والضغط البخارية للمواد المكونة النقية . وأنها لحساب الوزن الجزيئي للتقطير البخاري يفضل العمل به للتقطير العادي في الصناعة والمعامل لهذه الأفراض .

1 - لتفنية السوائل العضوية عندما تكون الشوائب الموجودة صعبة الإزالة بالطرق الأخرى.

2 - لاستعادة السوائل العضوية القابلة للتحلل عند تسخينها عند درجة الغليان العادية.

مثال : مخلوط من الكلوروبنزين والماء يغلي عند 90.3°C وضغط 740.2 مم زئبق .
علما بأن الضغط البخاري للماء عند هذه الدرجة يساوي 530.1 مم زئبق أوجد نسبة الماء
في الكلوروبنزين في التقطير .

$$\text{M.wt of H}_2\text{O} = 18$$

$$\text{M.wt of Cl-benzene} = 112.5$$

$$\text{V.P. of water} = 530.1 \text{ mm}$$

$$\text{V.P. of Cl-benzene} - (740.1 - 530.1) = 210 \text{ mm.}$$

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة (10) نحصل علي :

$$\frac{\text{weight of chlorobenzene}}{\text{weight of water}} = \frac{210 \times 112.5}{530.1 \times 18} = 2.47$$

∴ نسبة الماء الي المادة الأخرى (1 : 2.47) .

مثال : مركب (A) فطر عند درجة حرارة 95°C وضغط جو 744 مم والضغط
البخاري للماء النقي 634 مم . وكانت نسبة المركب (A) 55% من القطر . احسب الوزن
الجزئي له . .

$$\text{M.wt of water} = 18$$

$$\text{V.P. of water} = 634 \text{ mm}$$

$$\text{V.P. of comp. A} = 744 - 634 = 110 \text{ mm}$$

$$\text{The ratio of weight} = 55/45$$

$$\text{By substitution in Equation 10}$$

$$\frac{55}{45} = \frac{110 \times M_A}{634 \times 18}$$

$$M_A = 127$$

Solution of solids in liquids

محاليل الصلب في السوائل

تعتمد إذابة وزنه من صلب في سائل علي طبيعة الصلب والسائل ودرجة الحرارة
وعلي كمية صغيرة من الضغط علي النظام . كم يوجد نهاية محددة لذوبانية لكل صلب في
أي سائل . والنقطة التي عندها لا يقبل السائل إذابة أي كمية من الصلب عند درجة

(5) المحاليل

حرارة يسمى بالمحلول المشبع . والمحلول الذي يقبل أي كمية بزيادة من المادة الصلبة لاذابتها أكثر من المحلول المشبع يعرف بالمحلول فوق المشبع .

ويعرف الذوبانية للمادة بالمولال . "عدد المولات لذائب التي تذوب في 1 ك جرام من مذيب عند درجة حرارة معلومة . كما يوجد عدة طرق أخرى للتعبير عن التركيز في المسائل منها النسبة المئوية ، وهو ما يسمى "بنسبة المادة الذائبة بالوزن إلى وزن المذيب "

أيضا كما في هذه العلاقة $Wt\% \text{ of } B = \frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{w_B}{w_A + w_B} \times 100$ ويمكن

الاستبدال عن الوزن بواسطة الحجم باستبدال الرموز من w الى V . ويوجد تعبير شائع لمعظم العامل العلمية للتعبير عن التركيز وهو بالمولار ويعرف "بأنه عدد المولات للمذاب

التي تذوب في واحد لتر من مذيب " ويعبر عن قانونه $M_B = \frac{n_B}{V \text{ liter}}$. ويوجد تعريف

لا يقل شأنها عن السابق وهو المياري وهو عدد الوزن المكافئ للمذاب في واحد لتر من

مذيب ويعبر عنه بالرمز (N) حيث $N = \frac{\text{No.equiv.}}{V(\text{liter})}$ الكسر الجزئي وهو ما يعرف

بالكسر الجزئي للمادة مقسوما علي عدة مولات الكسور الجزيئية للمواد كلها في المحلول .

وللتعبير بالقانون

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

مثال : مخلوط لغازات يحتوي على 2.0 g من He , 4.0 g من O_2 فما هو الكسر المولي لكل منهما في المخلوط ؟

الحل

أولا : نوجد عدد المولات لكل مكون في المخلوط

$$\text{mole of He ?} = 2.0 \text{ g He} \left(\frac{1. \text{mole He}}{4.00 \text{g He}} \right) = 0.50 \text{ mole He}$$

$$\text{mole of O}_2 ? = 4.0 \text{ g O}_2 \left(\frac{1. \text{mole O}_2}{32.0 \text{g O}_2} \right) = 0.125 \text{ mole O}_2$$

إذا

$$X_{\text{He}} = \frac{0.50}{0.50 + 0.125} = 0.80$$

$$X_{\text{O}_2} = \frac{0.125}{0.50 + 0.125} = 0.20$$

$$\therefore X_{\text{He}} + X_{\text{O}_2} = 0.80 + 0.20 = 1$$

وهذا يعني أن الكسر المولي لوركب عبارة عن النسبة لعدد المولات لهذا المركب الي العدد الكلي لمولات كل المواد الموجودة في المحلول .

مثال : كم عدد الجرامات لحمض النتريك التي يجب أخذها لتحضير 250 ml 2.0 M من HNO_3 . علما بأن تركيز الحمض 70% ، وكثافة الحمض 1.42 g/ml . ماهو الحجم الذي يستخدم أيضا ؟

الحل —

المتطلبات التي يجب معرفتها هي

1 - بما أن المحلول المطلوب هو 2.0 M . فيجب أن يوجد 2.0 ml من حمض النتريك في اللتر .

2 - الوزن الجزيئي لحمض النتريك هو 63.0 .

3 - كل 100 جرام من حمض النتريك الذي تركيزه 70% يوجد 70g من الحمض .

$$\text{g HNO}_3 = 0.250 \text{ soln} \frac{2 \text{mol HNO}_3}{1.0 \text{L soln}} \left(\frac{63.0 \text{g HNO}_3}{1 \text{mol HNO}_3} \right)$$

$$\left(\frac{100 \text{g conc. HNO}_3}{70 \text{g HNO}_3} \right) = 45.0 \text{ conc. HNO}_3$$

ثانيا :

$$\text{ml of HNO}_3 = 45.0 \text{ HNO}_3 \left(\frac{1.0 \text{ml HNO}_3}{1.42 \text{g HNO}_3} \right)$$

$$= 31.7 \text{ ml of HNO}_3$$

(5) المحاليل

وهذا يؤدي الى تعريف المولارية : عدد المولات لذائب مذابة في لتر من محلول .

مثال : ما هي مولارية حمض HCl ، لو أن المحلول يحتوي 37% والكثافة 1.18 جرام/مل .

الحلـ

إذا علم أن الوزن الجزيئي للحمض (36.5) .

$$\begin{aligned} \text{mol of HCl} &= 1 \times 10^3 \text{ ml} \left(\frac{1.18 \text{ g soln}}{1 \text{ ml g soln}} \right) \left(\frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g soln}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} \right) \\ &= 12.0 \text{ mol HCl} = 11.96 \text{ mole HCl} \end{aligned}$$

مثال : ما هي مولالية الجلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، نسبة 12.5% في الماء ؟ الوزن الجزيئي للجلوكوز هي 180 .

الحلـ

1 - المحلول الذي يحتوي 12.5% . 12.5g من الجلوكوز مذابة في 100 مل ماء أي المتبقي (100 + 12.5) = 87.5 g ماء .
2 - المولالية للجلوكوز.

$$\begin{aligned} \text{Mole } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 &= 1000 \times \frac{12.5}{180} \times \frac{1}{\text{mol of soln}} \\ &= \frac{1000}{87.5} \times \frac{12.5}{180} = 0.7936 \text{ mol.} \end{aligned}$$

مثال : ما هو الكسر المولي لذائب في 1 مول محلول مائي ؟

الحلـ

الوزن الجزيئي للماء 18 . ولكي نوجد عدد مولات الماء في 1000 ماء .

$$\therefore \text{mol of water} = \frac{1000 \text{ g}}{18} \times \frac{1 \text{ mole}}{1} = 55.6 \text{ mol}$$

مجموع المولات الكلية

$$X_{\text{soln}} + X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 + 55.6 = 57.6$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{الكسر المولي للمذاب} = \frac{1}{56.6} = 0.018 \\ \text{الكسر المولي للماء} = \frac{55.6}{57.6} = 0.982 \end{array} \right\} 1.0$$

مثال : ماهي مولالية 0.5 M لمحلول من السكر $C_{12}H_{22}O_{11}$ في الماء ؟ إذا علم أن كثافة المحلول 1.064 g/ml والوزن الجزيئي للسكر 342.3 .

الحل

يجب ان نستخدم الكثافة لإيجاد الكتلة لواحد لتر لمحلول

$$g \text{ soln} = 1000 \text{ ml soln} \left(\frac{1.064 \text{ g soln}}{1.0 \text{ ml soln}} \right) = 1064 \text{ g sol}$$

إذا لمحلول واحد لتر يحتوي علي $\frac{1}{2}$ مول من السكر وتكون الكتلة في واحد لتر هي :

$$\text{عدد الجرامات من السكر} = 0.5 \times 342.3 = 171.2 \text{ g}$$

كتلة واحد لتر من المحلول تكون كالتالي

$$1064 \text{ gm step (1)} - 171.2 \text{ (step 2)}$$

$$= 893 \text{ g H}_2\text{O}$$

وعليه تكون مولالية المحلول

$$\text{mol} = \frac{1000}{893} \times 0.5 = 0.560 \text{ mol}$$

Solubility curves

منحنيات الإذابة

تعرف المنحنيات الرسومة بين الإذابية ودرجات الحرارة بمنحني الإذابة كما هو ملاحظ من تأثير الحرارة علي ذوبانية المادة ، والشكل (15) يبين منحنيات إذابة بعض المواد. كما هو ملاحظ أن اتجاه منحني الذوبانية يعتمد علي كمية الحرارة الخارجة أو الممتصة عند إذابة كمية من مادة في كمية كبيرة من مذيب . فمثلا نترات البوتاسيوم ، كلورات البوتاسيوم ، نترات الرصاص . نلاحظ ذوبانها يزداد مع زيادة درجة الحرارة حيث تمتص حرارة . وبالنسبة لكلوريد الصوديوم في الماء نلاحظ أنه ماص للحرارة ومع ذلك لا تعتمد الذوبانية علي الارتفاع في درجة الحرارة. مركب كبريتات الكالسيوم . تزداد

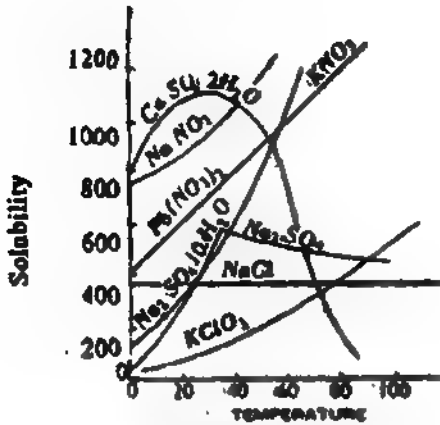


Fig: (15). Solubility curves for some inorganic salts in water.

الذوبانية مع زيادة الحرارة حتي قيمة معينة من التركيز والحرارة ثم بعدها تقل الذوبانية مع الارتفاع في درجة الحرارة حيث يحدث خروج حرارة ويوجد كسر في منحنى اذابة كبريتات الصوديوم ليعطي قيمة عظمى ثم ينحرف بشدة حتي يتكون من مرحلتين المرحلة الأولى بين صفر ، 34 م - كبريتات الصوديوم المائية (المتبعة) تتبلور من المحلول المشبع

وفوق درجة حرارة 34 م ، يقل اذابة كبريتات الصوديوم المتبلرة حيث نجد أن كبريتات الصوديوم اللامائية تقل مع ارتفاع درجة الحرارة.

وفي الحقيقة وجود سطح صلب جديد يبين نقطة انتقال لتفاعل السطح . وأيضا كلوريد الحديدك ونترات الأمونيوم تكتسب نفس الأشكال من المنحنيات .

Heat of solution

حرارة المحلول

فحاشات الأذابة تبرهن علي طريقة أخرى لإيجاد حرارة محاليل الملح في الماء ولهذا الغرض يطبق قانون فانت هوف للذوبانية لتفاعل ثابت الحجم . ولنمطي هذا التعبير .

$$\frac{d(\ln S)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad -11$$

حيث (S) الاذابة بالمول ، (ΔH) - حرارة المحلول . ويتكامل هذه العلاقة بين حدود (S) من S_1 الي S_2 مقابل درجات T_1 الي T_2 علي التوالي نحصل علي

$$\int_{S_1}^{S_2} d(\ln S) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

بالرغم من ان ΔH لا تعتمد مع درجة الحرارة فإننا نحصل علي

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{R(T_2 \times T_1)}$$

$$\log \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2.303 R(T_2 \times T_1)} \quad -12$$

إذا من الممكن حساب حرارة المحلول للملح . لو عرفت الذوبانية عند درجات الحرارة المطلوبة . ففي العمليات الماصة للحرارة $S_2 > S_1$ و ΔH تصبح موجبة ، بينما في العمليات الطاردة للحرارة فإن $S_2 < S_1$ و ΔH تصبح سالبة .

مثال : وجدت إذابة كلوريد الصوديوم في الماء 70 و 200 جرام لكل 1000 جرام من ماء عند 10 ، 50 °م علي التوالي . احسب حرارة الذوبان لهذا الملح ، علما بأن $R = 8.31 \text{ K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ، بالاستبدال في المعادلة رقم 12 نحصل علي :

الحلـــــــــــــــــ

$$\log \frac{200/18}{70/18} = \frac{\Delta H(323 - 283)}{2.303 \times 8.31 \times 323 \times 283}$$

$$0.4557 = \frac{\Delta H}{4350} = \Delta H = + 19.93 \text{ KJ.}$$

الخصائص التجميعية للمحاليل المخففة

Colligative Properties of Dilute. Solution

في هذا الجزء سوف نتتبع أربع خصائص للمحاليل المخففة والتي تحتوي علي مذابات غير تطايرية وغير اليكتروليتيية وهي (a) الانخفاض في الضغط البخاري للمذيب (b) الارتفاع في درجة الغليان (C) الانخفاض في نقطة التجمد (d) الضغط الأسموزي (التبادلي) للمحلول هذه الصفات الأربع للمحلول تعرف بالخصائص المجمعة . وهذه الخصائص تعتمد علي عدد المذاب ولكن لا تعتمد علي طبيعته . ودراسة هذا الموضوع له خاصية مهمة لأنه يبرهن علي طرق لايجاد الاوزان الجزيئية للمواد المذابة الغير متطايرة والغير اليكتروليتيية .

1 - Lowering of vapour pressure الانخفاض في الضغط البخاري

من المعروف أن الضغط البخاري لسائل ينخفض عندما نذيب فيه مادة غير متطايرة . ويتناسب الانخفاض مع زيادة نسبة الذيب في السائل . ولنفترض ضغط بخاري لسائل في الحالة النقية P° ، وبعد إذابة كمية معلومة من مذاب في السائل P_s . إذا الانخفاض في الضغط البخاري $(P^\circ - P_s)$. ولقد لوحظ عملها أن قيمة $(P^\circ - P_s)$ تزداد بسرعة مع درجة الحرارة ، ولكن المعدل وهو $P^\circ - P_s / P^\circ$ يكون ثابت عند كل درجات الحرارة وعند كمية معلومة للمحلول الخفف . هذا النقص في المعدل للضغط البخاري الي الضغط البخاري للسائل النقي يعرف بالانخفاض النسبي للضغط البخاري .

وطبقا لقانون راؤولت ، الضغط البخاري للمحلول (P_s) يتناسب مباشرة للكسر المولي للمذيب X_1° . ولهذا

$$P_s = X_1 P^\circ \quad -1$$

ولندع X_2 كسر مولي للمحلول في المحلول . أي أن :

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$X_1 = (1 - X_2)$$

وبالتعويض في المعادلة (1) نحصل علي

$$P_s = (1 - X_2) P^\circ \propto X_2 = \frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} \quad -2$$

لو فرضنا أن n_1, n_2 هما الكسر المولي للمذيب والمذاب علي التوالي

$$\text{إذا } \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ المعادلة (2) تصبح}$$

$$\frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = \frac{\Delta P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad -3$$

المعادلة (3) تبين صورة اخري لمعادلة راؤولت التي تنص علي "الانخفاض النسبي للضغط البخاري يكون مساويا لمعدل لعدد المولات للمذاب الي العدد الكلي للمولات في المحلول " بمعنى "الكسر الجزئي للمذيب " ومن الواضح من المعادلة (3) أن الانخفاض النسبي في الضغط للمذيب .

ولو أن W_2 = وزن المذاب ، W_1 = وزن المذيب النقي M_2 الوزن الجزيئي للمذاب ،
 M_1 = الوزن الجزيئي للمذيب فإن المعادلة (3) تكون

$$\frac{P^{\circ} - P_s}{P^{\circ}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}}$$

وبالنسبة للمحاليل المخففة جدا فإن (n_2) يمكن إهمالها ولهذا تتحول القيمة
 $n_1 + n_2 \approx n_1$. وتصبح المعادلة لقانون راؤولت .

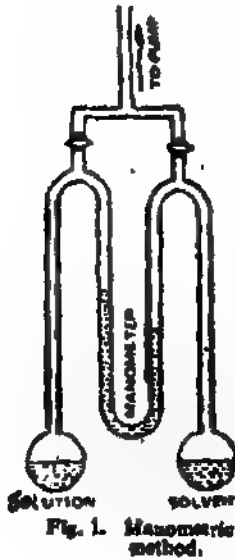
$$\frac{P^{\circ} - P_s}{P^{\circ}} = \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2} \quad -4$$

من المعادلة (4) تعطينا القدرة لحساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة من معرفتنا
 للانخفاض النسبي في الضغط البخاري .

إيجاد الانخفاض في الضغط البخاري

Determination of the lowering of vapour pressure

لدينا العديد من الطرق العملية لإيجاد الضغط البخاري للمذيب والمحلول . وعليه
 سوف نتناول تجربتين بالتفصيل كما سيذكر فيما بعد .

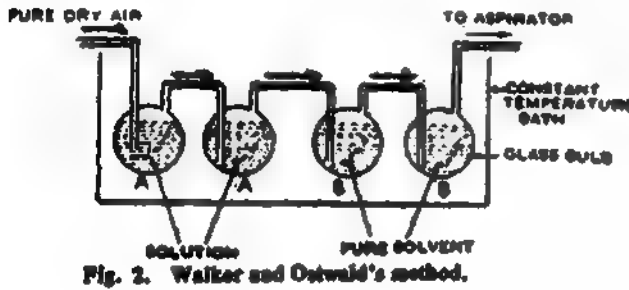


1 - الطريقة المانومترية The manometric method
 الجهاز المستخدم في هذه الطريقة كما هو مبين بالشكل
 (1) . سائل الجهاز وهو N - بيوثيل كبريتات . حيث له
 كثافة خفيفة وكذلك أقل تطايراً . يملأ واحد من الانتفاخ
 بالمذيب والانتفاخ الآخر يملأ بالمحلول ثم يفرغ . والفرق في
 الارتفاع الملاحظ في الذراعين للمانوميتر (المستخدم في قياس
 الضغط) يعطي الفرق بين ضغط المذيب والمحلول . ولكن كما
 نرى ان هذه الطريقة ليست جيدة . وخصوصاً في المحاليل
 المخففة جداً ، لأنها تعطي فرق متقارب في المستوي للسائل
 في الذراعين . وعلى العموم . هذه الطريقة جيدة في مع
 المحاليل المركزة عند درجات عالية . علماً بأن هذه الطريقة

تجري في حمام مائي ثابت درجة الحرارة ويمكن حساب الضغط البخاري عند أي درجة حرارة .

2 - Walker and Ostwald's method طريقة وولكير وأوستفالد

يمرر تيار من هواء جاف خلال مجموعتين من الدورق (A, B) ذات انتفاخات واحدة كما هو مبين في الشكل (2) . يحتوي علي المحلول (الضغط البخاري P_s) والمذيب



النقي (الضغط البخاري P°) على التوالي . وكلما يمرر الهواء خلال الدورق (A) سيصبح مشبع ببخار المحلول (العامل لبخار

المحلول). إذا تكون كمية البخار المحملة بواسطة الهواء تتناسب مع الضغط البخاري (P_s) . ولكن الضغط البخاري للمذيب في الانتفاخ (B) - الدورق أكبر من الضغط في الدورق A بالمقدار $\Delta P = (P^\circ - P_s)$ وكلما يمرر الهواء خلال الدورق (B) فإنه يأخذ كمية أكثر من البخار والكمية تتناسب للفرق ΔP . ولهذا نجد فقد في الوزن للدورق (B) هذا النقص في الوزن يتناسب مع (ΔP) . الهواء الذي يمرر خلال المجموعتين لكل من (B), (A) يكون محمل ومشبع بالمذيب والفقء الكلي في الدورق (B, A) سيتناسب مع P° إذا

$$B \propto (P^\circ - P_s) \text{ في الدورق}$$

$$(A + B) \propto P^\circ \text{ في المجموعة}$$

$$\therefore \frac{\text{loss in weights of bulb, (B)}}{\text{loss in weights of bulbs, (A + B)}} = \frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = \frac{\Delta P}{P^\circ}$$

كما أن الانخفاض النسبي للضغط البخاري لا يعتمد علي الحرارة ، فإنه ليس من الضروري إجراء مثل هذه التجربة عند أي درجة حرارة . وعموما كل أجزاء التجربة هنا بالطبع يجب أن تحفظ في حمام مائي عند درجة حرارة ثابتة .

ولزيادة التقدير في الوزن المفقود من كلا المجموعتين فإننا نضع ملح من كلوريد الكالسيوم في أنابيب وتثبيت في آخر أنابيب التجربة . ولو اعتبرنا الماء هو المذيب فإنه يمتص جميع الماء من الهواء المار خلال أنابيب التجربة ، وتكون الزيادة في الوزن مساوية لمجموع الفقد في الأوزان للمجموعات (B, A) كما في هذه الحالة

$$\frac{\text{loss in weights of bulb, (B)}}{\text{Gain in weights of CaCl}_2, \text{ tubes}} = \frac{(P^{\circ} - P_s)}{P^{\circ}} = \frac{\Delta P}{P^{\circ}}$$

وهذه التجربة دقيقة لإيجاد الوزن الجزيئي

مثال : في أحد التجارب وجد 18.2 جرام من يوريا في 100 جرام ماء لها ضغط بخاري 87 مم . عند زمن التجربة كان الضغط البخاري للماء 92 مم . احسب الوزن الجزيئي لليوريا .

The V.P. of H ₂ O	P [°] = 92 mm
The V.P. of solns	P _s = 87 mm
Weight of urea	= 18.2 g
Weight of water	= 100 g
M.W. of H ₂ O	= 18

وبالتعويض في المعادلة (4) نحصل على

$$\frac{P^{\circ} - P_s}{P^{\circ}} = \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}}$$

$$\frac{92 - 87}{92} = \frac{5}{92} = \frac{18.2 \times 18}{M_2 \times 100}$$

$$\therefore M_2 = \frac{18.2 \times 18 \times 92}{5 \times 100} = 60.2$$

مثال : سحب هواء ببطء شديد فوق محلول يحتوي على 33.77 جرام من مادة عضوية غير متطايرة في 100 مل من ماء وكذلك فوق ماء مقطر أيضا عند نفس الدرجة من حرارة التجربة ، وأخيرا وخلال وزن أنابيب كلوريد الكالسيوم وجد أن الفقد في الوزن

(5) المحاليل

للماء المقطر 0.0921 جرام . والوزن الزائد في كلوريد الكالسيوم وجد 5.2731 . احسب الوزن الجزيئي للمادة .

$$\frac{P^{\circ} - P_s}{P^{\circ}} = \frac{\text{Loss wt of water}}{\text{Gain in wt of CaCl}_2}$$

إذا من قانون راؤولت حيث أن المحلول غير مخفف للغاية .

$$\begin{aligned} \therefore \frac{(P^{\circ})}{(P^{\circ} - P_s)} &= \frac{\frac{W_2}{M_2} + \frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_2}{M_2}} \\ &= 1 + \frac{W_1 M_2}{W_2 M_1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{5.2731}{0.0921} - 1 &= \frac{100 \times M_2}{33.77 \times 18} \\ M_2 &= 342 \end{aligned}$$

مثال : ماهي درجة الغليان ودرجة التجمد لمحلول محضر بواسطة إذابة 24 g من ثنائي الفينيل في 75.0g من البنزين . إذا علم أن الوزن الجزيئي للأول هو (C₁₂ H₁₀) 154 .

الحلـ

المولالية : هي عدد المولات في 1000 g من المذيب وعليه

$$\text{mole of C}_{12}\text{H}_{10} = \frac{1000\text{g}}{75.0\text{g}} \times \frac{2.4\text{g}}{154\text{g}} = 0.208 \text{ mol.}$$

ارتفاع نقطة الغليان المولالية ثابتة للبنزين وهي 2.53°C/m .

$$\Delta t_b = mK_b = 0.208m \times 2.53^{\circ} \text{C/m} = 0.526^{\circ} \text{C.}$$

ودرجة غليان البنزين هي 80.1°C العادية وبالتالي درجة غليان المحلول هي

$$= 80.1^{\circ} \text{C} + 0.5^{\circ} \text{C} = 80.6^{\circ} \text{C}$$

$$\therefore \Delta t_f = mK_f = 0.208m \times (-5.12) \text{ c/m} = -1.06^{\circ} \text{C}$$

وإذا علم أن درجة تجمد البنزين العادية هي 5.2°C . إذا درجة تجمد المحلول هي:

$$5.5^{\circ} \text{C} - 1.10^{\circ} \text{C}$$

ملاحظة درجة ثابت التجمد والغليان قيم ثابتة وتؤخذ من جداول ($K_f - K_b$)

مثال : حضر محلول وذلك بإذابة 0.30g لمذاب غير معلوم وغير متطاير في 30 من رابع كلوريد الكربون ، درجة غليانه 0.392°C أعلى من كلوريد الكربون . فما هو الوزن الجزيئي للمذاب .

الحل —

$$K_b (\text{CCl}_4) = 5.02^{\circ}\text{C}$$

ولإيجاد المولالية للمحلول من درجة ارتفاع نقطة الغليان

$$\Delta t_b = mK_b ; 0.392^{\circ}\text{C} = (0.502^{\circ}\text{C/m}).$$

$$\therefore m = 0.078/\text{m}$$

لايجاد عدد الجرامات للمذاب المذابة في 1000 g من CCl_4 .

$$\text{g.solute} = \frac{1000\text{g}}{30\text{g}} \times 0.300 \text{ solute} = 10.0 \text{ g solute}$$

ربما أن المحلول الذي تركيزه $(0.078/\text{m})$ ، بمعنى gm 10.0 مذاب هو $0.078/\text{mole}$ لمذاب إذا .

$$\text{g.solute} = 1 \text{ mole solute} \times \frac{1000\text{g solute}}{0.0781\text{mole solute}} = 128 \text{ g.}$$

وبالتالي الوزن الجزيئي هو 128

Boiling point elevation

ارتفاع درجة الغليان للمحلول

من المعلوم أن السائل يغلي عند درجة حرارة عندما يكون ضغط الغاز مساوياً للضغط الجوي . وعندما يحتوي السائل على كمية معينة من مادة غير طيارة فإننا نلاحظ انخفاض في الضغط للمحلول وأقل من الضغط للسائل النقي عند نفس الدرجة من الحرارة كما هو مؤكد من قانون راؤولت .. وباستمرار الانخفاض في الضغط البخاري فإن المحلول يغلي عند درجة حرارة أعلى من السائل النقي عند نفس الدرجة من الضغط . والفرق بين نقاط الغليان للمحلول والمذيب النقي عند أي ضغط فإنه يعرف بالارتفاع في درجة الغليان للمحلول . ودرجة ارتفاع غليان المحلول هذه تعتمد على طبيعة المذيب ونسبة تركيز المذيب في السائل ، ولكن لا تعتمد على الأقل في المحاليل المخففة لطبيعة المذاب ، أي أنه لا يتأين أو يتجمع مع المذيب .*

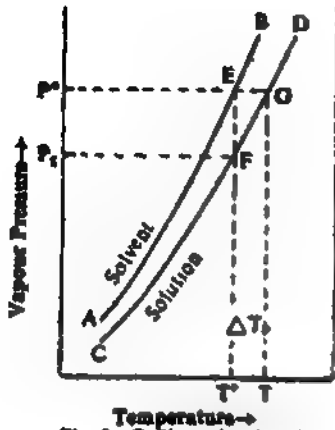


Fig. 3. Boiling point elevation due to solutes.

ولدراسة الارتفاع في نقطة الغليان كما هو مبين في الشكل (3). المنحنيات (AB), (CD) يبينان الضغط البخاري للمائات النقي (المذيب) والمحلل علي التوالي . مقابل الحرارة . بينما الضغط البخاري للمحلل عند كل درجات الحرارة يكون أقل من المذيب . ولهذا فإن منحنى الضغط البخاري للمحلل مقابل الحرارة يقع كله أسفل الضغط البخاري للمذيب النقي .

وللوصول لنقطة الغليان فإنه يلزم أن المذيب والمحلل يجب ان يسخن حتي يصل الضغط البخاري لهما مساويا للضغط الجوي P° كما

نلاحظ من الشكل (3) أن المذيب يصل الي الضغط P° لمقابل درجة الحرارة T° ، ولكن المحلل يجب ان يسخن عند درجة حرارة أعلى T قبل أن يصل الي نفس الضغط P° . وبالتالي المحلل يجب ان يغلي عند درجة أعلى من المذيب عند نفس الضغط الخارجي ، ويكون الفرق في الارتفاع في درجة الغليان للمحلل $\Delta T_b = T - T^\circ$ هذه الطريقة يمكن تطبيقها علي المحاليل الغير طيارة المذابة أيضا .

ولاشتقاق العلاقة بين الارتفاع في درجة الغليان للمحلل وتركيزه سوف نطبق معادلة كلايبرون - كلازنس ، قانون راؤولت عند الظروف المبينة من الشكل (3). فالنقطة G، F تقعان علي منحنى الضغط البخاري للمحلل وكل منهما يمكن أن يعطيا بالعلاقة :

$$\ln \frac{P^\circ}{P_s} = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{(T - T^\circ)}{T T^\circ} \quad -5$$

ولو أن هذا المحلل مخفف جدا فإن المعادلة (5) تختزل الي

$$\ln \frac{P^\circ}{P_s} = - \ln \frac{P_s}{P^\circ} = \frac{\Delta H_v \Delta T_b}{R(T^\circ)^2} \quad -6$$

ولو طبقنا قانون راؤولت سيكون بهذا الشكل

$$\frac{P_s}{P^\circ} = X_1 = (1 - X_2) \quad -7$$

حيث أن (X_2) الكسر المولي للمذيب في المحلول تصبح المعادلة (6)

$$\ln(1 - X_2) = - \frac{\Delta H_v \Delta T_b}{R(T^*)^2} \quad -8$$

وبالنسبة لمحلول مخفف جدا (X_2) ستكون صغيرة وكل الأجزاء في التعبير المقابل (X_2) يجب أن يهمل . نستبدل $(-X_2)$ للقيمة $\ln(1 - X_2)$ في المعادلة (8) لنحصل على

$$-X_2 = - \frac{\Delta H_v \Delta T_b}{R(T^*)^2}$$

$$\Delta T_b = \frac{R(T^*)^2}{\Delta H_v} \cdot X_2 \quad \text{وعليه} \quad -9$$

هذه المعادلة تعطي الارتفاع في نقطة الغليان.

وبطريقة عملية في الشكل في "الارتفاع لدرجة الغليان" فإننا سوف نعبّر عن التركيز ليس بالمول ولكن بالمولال (m) أي (مول مذاب في 100 جرام مذيب) أي أن :

$$X_2 = - \frac{m}{n_1 + m} \propto \frac{m}{n_1}$$

وعليه بالنسبة للمحاليل المخففة جدا (m) يمكن إهمالها بالمقارنة مع (n_1) ولهذا

$$\Delta T_b = \left(\frac{R(T^*)^2}{\Delta H_v n_1} \right) m \quad -10$$

إذا لأي مذيب كل القيم داخل القوس تكون ثابتة ويمكن كتابته على هذه الصورة :

$$K_b = \frac{R(T^*)^2}{\Delta H_v n_1} \quad -11$$

والمعادلة (10) تكون

$$\Delta T_b = K_b m \quad -12$$

حيث (K_b) تسمى ثابت الارتفاع لنقطة الغليان المولالي . (or ebullioscopic constant)

وطبقا للمعادلة (12) ان الارتفاع لنقطة الغليان لأي محلول مخفف يتناسب مباشرة مع المولالية للمحلول $(\Delta T_b \propto m)$ تعرف بأنه عند إذابة واحد مول من مذاب في 1 ك جرام من مذيب .

مثال : احسب (K_b) للماء من القيم الآتية :

(5) المحلول

$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T^\circ = 373.2 \text{ K}$, $\Delta H_v = 40610 \text{ Jmole}^{-1}$ of water

$$n_1 = \frac{1000}{18.02} = \text{moles of water}$$

$$\text{Now } K_b = \frac{R(T^\circ)^2}{\Delta H_v n_1} = \frac{8.314(373.2)^2}{40610 \times 1000/18.02}$$

$$= 0.513 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ of solvent}$$

$$\text{وحيث ان } (K_b) \text{ الظاهرية} \\ = 0.52 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ of solvent}$$

جدول (1) ثوابت الارتفاع في نقطة الغليان المولية لبعض المواد

Solvent	Boiling point	Kb-obse	Kb-Calc.
Acetone	56.5	1.72	1.73
Acetic acid	118.1	3.14	3.13
Benzene	80.1	2.57	2.61
CCl_4	76.8	5.00	5.02
Chloroform	61.2	3.88	3.85
Ethanol	78.4	1.19	1.19
Ethyl ether	34.6	2.11	2.16
Methanol	64.7	0.80	0.83
Water	100	0.52	0.51

حساب الوزن الجزيئي من الارتفاع في نقطة الغليان

يمكن حساب الوزن الجزيئي من الارتفاع في نقطة الغليان بفرض أن المولية لمحلول (m) يحتوي علي (W₂ g) لذاب ك وزن جزيئي M₂ في (W₁ g) لذيب تكون

$$m = \frac{W_2 \times 1000}{m_2 W_1} \quad -13$$

لو أن الارتفاع في نقطة الغليان لهذا المحلول تستبدل المعادلة (13) في المعادلة (12) لنحصل :

$$\Delta T_b = K_p \left(\frac{1000 W_2}{M_2 W_1} \right) \quad -14$$

ومن معلومية القيم في المعادلة (14) يمكن إيجاد قيمة (M₂) - الوزن الجزيئي .

أ - طرق إيجاد الارتفاع في درجة الغليان

Methods of determining the elevation of B.P.

يوجد عدة طرق لإيجاد الارتفاع في نقطة الغليان فالتابع منها :

i - Landsberger's Method

ii - Cottrell's Method

1 - طريقة لاند سبيرجر

2 - طريقة كوتريل

الطريقة الاولى :

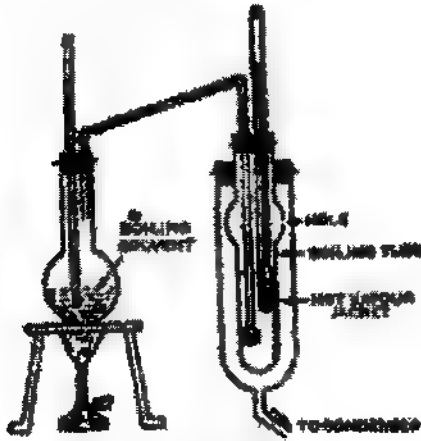


Fig. 4. Landsberger's boiling point apparatus.

هذه الطريقة هي الثلاثة معليا
لايجاد الارتفاع في درجة الغليان ففي هذه
الطريقة يصخن المذاب بواسطة بخار غليان
المذيب في الشكل (4) . يتكون الجهاز من
1 - دورق غليان حيث يبعث البخار الي
الأنبوبة الداخلية . 2 - أنبوبة غليان
داخلية مدرجة سم³ ولها الفتحة مع فتحة
بالجانب وأنبوبة الغليان مزودة بترمومتر
مدرج دقيق حتي 0.01م وأنبوبة زجاجية

مزودة بالفتحة في نهايتها محتوية علي عدد كبير من
الفتحات . تكمن التوزيع المنتظم للبخار خلال
المذيب . هذا الانقفاخ يعيد المذيب عندما يصبح
الغليان شديد السريان . 3 - وأيضا أنبوبة خارجية
تغطي الأنبوبة الداخلية حيث تكشف البخار الساخن
الخارج من الأنبوبة الداخلية من الفتحة وهي أيضا
حماية لأنبوبة الغليان وكذلك تمنع الحرارة المتبوبة
الخارجة علي هيئة إشعاعات .

الطريقة الثانية :

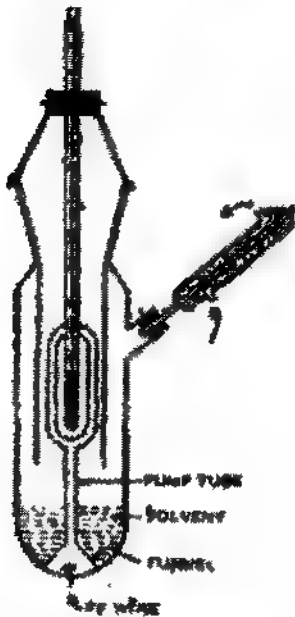


Fig. 5. Cottrell's boiling point apparatus.

في عام (1919) كوتريل صمم جهاز مطور القياس
درجة الغليان شكل (5) وقد وضع تصميمه للتخلص
من تردد درجة الحرارة والأخطاء التي تؤدي للحرارة
فوق الغليان (أو الحرارة فوق السحمة) ويتكون الجهاز

من أنبوبة غليان داخلية في رقبة ومثبتة بسداة كبيرة . الحرف الأسفل للسداة يبرز أسفل

الرقبة ليصل الي الاسطوانة التي تحتوي انتفاخ الترموميتر وأقرع الأنبوبة المنقضة .
والاسطوانة تعمل كقياس للتروميتر وتمنع تكثف السائل على الكثف المتصل
بالتروميتر.

وعمل هذه الخلية كالآتي : في الأول نضع كمية معلومة للمذيب لتغلي بواسطة شعلة
غاز "محمية من العبث بمساعدة حجاب مصباحي" . ومع استمرار غليان المذيب فإن
فقاعات البخار التي تأتي من أسفل القمع لترتفع في الأنبوبة حاملة بالسائل الذي يقذف
مقابل ساق التروميتر في هذه الطريقة يحفظ انتفاخ التروميتر في عمق السائل المغلي وتقرأ
درجة الحرارة الثابتة للسائل النقي من نقطة الغليان . والان توضع كمية من المادة في
المذيب التي تعمل علي انخفاض درجة الغليان للمذيب ثم يترك ويستمر التسخين ثم تقرأ
ثانيا درجة غليان المحلول الكلي .

مثال : يغلي البنزين عند 80.1°C . ونقطة ثابت الارتفاع في درجة الغليان له
2.627 فهرنهايت . احسب الحرارة المولالية لبخار البنزين .

الحل —

$$\text{درجة غليان البنزين} = 273.00 + 80.1 = 353.1$$

$$\text{و ثابت } R = 8.31 \text{ جول فهرنهايت}^{-1} \text{ مول}^{-1} .$$

$$K_b = 2.627 \text{ فهرنهايت مول}^{-1} \text{ ك جرام}^{-1} \text{ للبنزين} .$$

$$n_1 = \frac{1000}{78} \text{ moles of benzene}$$

$$\Delta H_v = \frac{R(T^*)^2}{K_b n_1} = \frac{8.31 \times (353.1)^2}{2.627 \times 1000 / 78}$$

$$= 30.763 \text{ J. mole}^{-1}$$

مثال : درجة غليان رابع كلوريد الكربون (50 جرام) قد زادت بمقدار 0.402
فهرنهايت عند إضافة 0.5126 جرام نفتالين (وزنه الجزيئي 128) . احسب ثابت نقطة
الارتفاع لرابع كلوريد الكربون .

الحل —

وزن رابع لكلوريد الكربون (W_1) = 50 جرام

وزن النفثالين (W_2) = 0.5126 جرام

الوزن الجزيئي للنفثالين (M_2) = 128

الارتفاع في نقطة الغليان = 0.402 فهرنهايت

The ebullioscopic constant of CCl_4 is given by

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{1000} \times \frac{W_1 M_2}{W_2}$$

$$= \frac{0.402}{1000} = \frac{50 \times 120}{0.5126} = 5.02 \text{ k mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ of solvent}$$

مثال : أذيب 0.15 جرام من ثنائي الفينيل في 500 جرام من بنزين . احسب درجة ارتفاع الغليان حيث ان $K_b = 2.53$ للبنزين .

الحل —

تحسب درجة الارتفاع في نقطة الغليان من هذه العلاقة

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$m = \frac{0.15 \times 1000}{500} = 0.3 \text{ (مولالية ثنائي الفينيل)}$$

$$\Delta T = 2.30 \times 0.3 = 0.759$$

مثال : ماهي درجة الحرارة (نقطة الغليان المادية) لمحلول يحتوي 5.5 جرام من السكر في 100 جرام ماء علما بأن (K_b للماء 0.51).

الحل —

باستخدام هذه العلاقة نحصل علي الارتفاع في نقطة الغليان

$$\Delta T_b = \frac{1000 K_b W_2}{M_2 W_1}$$

$$\Delta T_b = \frac{1000 \times 0.51 \times 5.5}{342 \times 100} = 0.082^\circ \text{C}$$

Therefore the normal boiling point of soln = $100 + 0.082 = 100.082^\circ \text{C}$.

الانخفاض في نقطة التجمد للمحلول

Depression of freezing point of solution

عندما يبرد محلول لدرجة حرارة معينة ليبدأ المذيب يتصلب وينفصل من المحلول . وعند نقطة الانفصال للمذيب الصلب تعرف نقطة التجمد للمحلول . وتعرف بنقطة الانخفاض للمحلول بأنها الحرارة التي عندها يكون المحلول في حالة اتزان مع المذيب الصلب T° . فالمحلول يتجمد عند

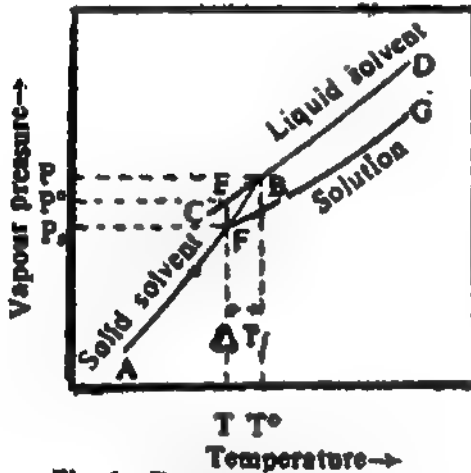


Fig. 6. Depression of freezing point by solutes.

درجة حرارة أقل من درجة حرارة المذيب النقي كما هو مبين من الشكل (6) والشكل يبين الرسم لهذه النقطة من الرسم البياني للضغط والحرارة .

المنحني (AB) في الرسم البياني يبين منحني التسامي للمذيب ، (CD) منحني الضغط البخاري للمائل النقي المذيب . عند نقطة التجمد للمذيب النقي فإن الصلب و سطح السائل في

حالة اتزان . ولهما في نفس الوقت نفس درجة الضغط البخاري . وعند هذه النقطة والتي عندها السطح الصلب و سطح السائل المذيب لهما نفس الضغط البخاري كما هو مبين بالنقطة (B) في الرسم البياني وهذه النقطة هي نقطة التقاطع للمذيبات (AB) ، (CD) ، بينما نقطة التجمد المناظرة للسائل النقي مبينة بالرمز T° . وعند إذابة مذاب في مذيب فإن الضغط البخاري يكون أقل من السائل المذيب النقي شكل (6) والاتزان عند T° يحدث له عدم استقرار إيجاد حالة جديدة أخرى من حالات الاتزان بين المحلول والمذيب الصلب النقي . وعلي ذلك فإن المنحني (FG) دائما واقع أسفل المذيب النقي ونقطة التلاقي بين المنحنيات (AB, FG) تحدث عند النقطة F عندها تكون درجة الحرارة أقل من T° . بدءا من أي إذابة للمادة في مذيب نقي فإنه يأخذ نقطة تجمد T دائما وأبدا أقل من T° . وتكون نقطة التجمد للمحلول هي :

$$\Delta T_f = T^\circ - T$$

ΔT_f ، تعتمد علي طبيعة المذيب وتركيز المحلول . وبالنسبة للمحاليل المخففة لذابات مختلفة في مذيب معين فإن ΔT_f تختلف خطيا مع تركيز المذاب . ولكن ثابت التناسب لهذه التركيزات يعتمد علي المذيب وعلي الأنواع المختلفة للمذيبات .

وعموما فإن (E, D) الواقعان علي نفس منحنى الضغط البخاري نجد أنهما يعطيان علاقة مرتبطة بمعادلة كلايرون - كلاوزيوس .

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{\Delta H_v(T - T^\circ)}{RT^\circ T} \quad -15$$

حيث ΔT_v . حرارة التبخر للمذيب النقي . وحيث أن النقاط F, B واقعان علي منحنى تسامي واحد فإنهما يعطيان العلاقة الآتية :

$$\ln \left(\frac{P}{P_s} \right) = \frac{\Delta H_s(T - T^\circ)}{RT^\circ T} \quad -16$$

حيث ΔT_s حرارة التسامي للمذيب بالتعميوس في المعادلة (16) من المعادلة (15) نحصل علي

$$(\ln P - \ln P^\circ) - (\ln P - \ln P_s) = \frac{\Delta H_v(T - T^\circ)}{RT^\circ T} - \frac{\Delta H_s(T - T^\circ)}{RT^\circ T}$$

$$\ln \frac{P_s}{P^\circ} = \frac{-(\Delta H_s - \Delta H_v)(T - T^\circ)}{RT^\circ T} \quad -17$$

$$\ln \left(\frac{P_s}{P^\circ} \right) = \frac{-\Delta H_f \times \Delta T_f}{RT^\circ T} \quad -18$$

المعادلة (18) تربط العلاقة بين الضغط البخاري للمحلول مع الضغط البخاري للمائل النقي عند درجة حرارة T . فلو افترضنا أن قانون راؤولف يطبق علي المحلول فإن :

$$\frac{P_s}{P^\circ} = X_1 = 1 - X_2$$

حيث أن (X_1, X_2) هما الكسر المولي للمذيب والمذاب في المذيب وبالتعويض في المعادلة (18)

$$\ln (1 - X_2) = \frac{-\Delta H_f \times \Delta T_f}{RT^*T} \quad -19$$

وعندما يكون المحلول مخفف جدا فإن القيمة X_2 ، $\ln (1 - X_1) = -X_2$ وعليه فإن $(T^*T = (T^*)^2)$.

$$-X_2 = -\frac{\Delta H_f \times \Delta T_f}{RT^{*2}} \quad -20$$

and

$$\Delta T_f = \left(\frac{R(T^*)^2}{\Delta H_f} \right) X_2$$

وبالتعويض عن التركيز بالمول بدلا من الكسر المولي فإن

$$\Delta T_f = \left(\frac{R(T^*)^2}{\Delta H_f n_1} \right) m \quad -21$$

أي أن $X_2 = \frac{m}{n_1 + m} = \frac{m}{n_1}$ وحيث (n_1) هي عدد المولات المذابة في اللتر أو 1000 جرام فإن :

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\frac{RT^{*2}}{\Delta H_f n_1} = \text{ثابت } (K_f) \quad \text{حيث} \quad -22$$

هذه المعادلة (22) تشبه المعادلة رقم (11) وهي علاقة أساسية (Kryos-cold) (Cryoscopy) وتسمى الانخفاض في نقطة التجمد . وتعرف بأنها "النقطة التي تحدث عند إذابة 1 مول من مذاب في 1 ك جرام من مذيب .
مثال : احسب K_f للماء من القيم الآتية :

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}, T^{\circ} = 273.2 \text{ K}, \Delta T_f = 333.51 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$n_1 = \frac{1000}{18.02} \text{ moles}$$

وبالتمويض في المعادلة (22) نحصل علي

$$K_f = \frac{8.31(273.2)^2}{(333.51)(18.02) \frac{1000}{18.02}} = 1.859 \text{ K mole}^{-1} \text{ Kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$$

جدول (11) درجة التجمد المادية وثابت التجمد المحسوب لبعض المذيبات

Solvent	Freezing point (°C)	K_f
Acetic acid	16.70	3.90
Benzene	5.50	5.12
Bromofrom	7.80	14.40
Camphor	178.40	37.70
Cyclohexane	6.50	20.00
Naphthalene	80.20	6.90
Water	0.00	1.86

حساب الوزن الجزيئي من الانخفاض في نقطة التجمد

طريقة حساب الانخفاض في نقطة التجمد تشبه الي حد كبير مع ما تم حسابه في

الارتفاع في نقطة الغليان . بالاستبدال في القيمة (m) المولالية للمحلول من معادلة (13)

حتي المعادلة (22) .

$$\Delta T_f = K_f \left(\frac{1000 W_2}{W_1 M_2} \right) \quad -23$$

$$M_2 = K_f \left(\frac{1000 W_2}{\Delta T_f M_2} \right) \quad -24$$

الوزن الجزيئي (M_2) يمكن حساب K_f , ΔT_f , W_1 , W_2 من معرفة القيم

إيجاد نقطة الانخفاض في درجة التجمد عمليا

Experimental determination of the freezing point

طريقة بيكمان Beckmann, method

صم الجهاز المستخدم لإيجاد الانخفاض في نقطة التجمد بواسطة بيكمان كما مبين بالشكل (7) ويتكون من: 1 - أنبوبة داخلية لنقطة التجمد مزود بأنبوبة جانبية لإدخال المذاب ومثبت بها ترمومتر بيكمان وسلك هلاتيني . 2 - قميص خارجي يحيط الأنبوبة الداخلية والتي تحكم معدل التبريد للسائل . و 3 - كأس زجاجي قوي أو أسطوانة حجرية (C) الذي يحتوي مخلوط مناسب للتبريد ومزود بمقلب .

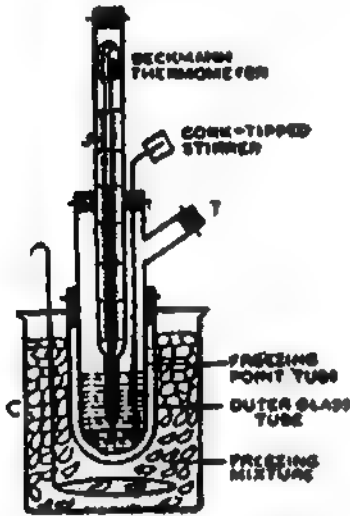


Fig 7. Beckmann's apparatus

ولإجراء التجربة يؤخذ 15 - 20 جرام من المذيب في الأنبوبة الداخلية ويوضع الجهاز كما هو مبين في الشكل (7) يوضع الانتفاخ والترمومتر في المذيب . أولا تعيين نقطة التجمد للمذيب عمليا مباشرة بواسطة تبريد أنبوبة لنقطة التجمد في حمام التبريد المد لذلك . عند إجراء التجربة ، فإن المذيب ينصهر مرة أخرى ثم توضع الأنبوبة مرة أخرى في البرد ثم يحسب الانخفاض المستمر في درجة التجمد لأول نقطة لفصل المادة المعلقة للمذيب بعيدا عن السائل .

ولإيجاد درجة تجمد المحلول فإننا نخرج الأنبوبة من الجهاز لينصهر المذيب مرة أخرى ثم يضاف عليه من 0.1 - 0.2 جرام من المذاب ثم يقلب جيدا حتي يصبح المحلول متجانسا داخل الأنبوبة T . والآن ثم نبدأ في حساب درجة التجمد للمحلول . وبإعادة التجربة عدة مرات للوصول الي النقطة الصحيحة للمحلول .

مثال : 0.0874 جرام من كحول إيثيلي (وزنه الجزيئي = 46) أذبت في 20 جرام من ماء وأنتج انخفاض قدره 0.177 فهرنهايت في نقطة التجمد للماء . احسب ثابت الانخفاض في درجة التجمد .

Wt of Ethyl alcohol

$$W_2 = 0.0874 \text{ (g)}$$

Wt of water

$$W_1 = 20 \text{ (g)}$$

M. wt of ethyl alcohol

$$M_2 = 46$$

Freezing point depression (ΔT_f)

$$= 0.177 \text{ K}$$

The cryoscopic constant is given by $K_f = \frac{\Delta T_f M_2 W_1}{1000 W_2}$

$$= \frac{0.177 \times 46 \times 20}{1000 \times 0.0874} = 1.86$$

مثال : لو أذيب 0.20 مول من النفثالين في 1000 جرام بنزين . احسب درجة الانخفاض في التجمد حيث ان (K_f) للبنزين 5.12 .

$$m = 0.2 \quad , \quad K_f = 5.12$$

$$\Delta T_f = K_f \quad m$$

$$= 5.12 \times 0.12 = 1.024 \text{ K}$$

مثال : لو أذيب 3.6 جرام من جلوكوز في 100 جرام ماء كما وجدة درجة التجمد 0.372 فبرنهایت . احسب الوزن الجزيئي للجلوكوز حيث ان (K_f للماء 1.86)

Wt of glucose

$$W_2 = 3.6 \text{ (g)}$$

Wt of water

$$W_1 = 1000 \text{ (g)}$$

Freezing point depression

$$T_f = 0.372 \text{ K}$$

Cryoscopic constant

$$K_f = 1.86$$

The molecular weight of glucose

$$\begin{aligned} M_2 &= \frac{100K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_2}{W_1} \\ &= \frac{1000 \times 1.86 \times 3.6}{0.372 \times 100} = 180 \end{aligned}$$

الأوزان الجزيئية غير السوية (الشاذة) Abnormal Molecular Weights

من الدراسة السابقة لقد فرض أن الشكل الجزيئي للمذاب لا يتغير بالاذابة في المذيب. وعلى الناحية الأخرى لقد لوحظ أن اوزان جزيئية عند إذابتها في المذيبات لا تعطي قيم سوية كما هو محسوب حسابيا للوزن الجزيئي للعادة المذابة ولا تطابق الاوزان

(5) المحاليل

الجزئية العادية بالطرق السابقة . لقد رأينا في الدراسة السابقة من الانخفاض في الضغط البخاري أو الارتفاع في نقطة الغليان أو الانخفاض في نقطة التجمد أنها تتناسب مع تركيز المواد ولهذا فإن :

$$\Delta P \propto X_2 \text{ (mole fraction of solute)}$$

$$\Delta P \propto n_2 \text{ (number of solute particles or molecular in solution)}$$

$$\text{and similarly } \Delta T_b \propto n_2$$

$$\Delta T_f \propto n_2$$

$$\text{Hence the molecular weight of solute } \propto \frac{1}{\Delta P} \propto \frac{1}{\Delta T_b} \propto \frac{1}{\Delta T_f}$$

$$\text{Now molecular weight of solute } \propto \frac{1}{n_2}$$

إذا المادة التي يحدث لها أن تتفكك أو تتجمع في المحلول التي عدد جزيئاتها في المحلول تختلف عن العدد العادي لذلك تعرف بالوزن الجزيئي غير السوي .

$$\frac{\text{observed Mol wt}}{\text{Normal Mol wt}} = \frac{\text{Normal no of soluteparticles}}{\text{No of soluteparticlesafter diss or association}}$$

Dissociation مواد تأخذ صفة التفكك عند إذابتها

مثل المواد الأيونية أي المواد التي تعطي أيونات عند إذابتها في السائل . بمعنى واحد جزئ يعطي 2 أيون أو ثلاثة أو أكثر . لذلك فإن عدد المكونات الموجودة تزداد أكثر من العادي .

مثال : محلول يحتوي 1.0 جرام من كلوريد الصوديوم في 100 جرام من ماء انخفض حتى 0.604 °م . احسب درجة التفكك لكلوريد الصوديوم (K_f للماء 1.86) .

$$\text{Wt of NaCl} = W_2 = 1.0 \text{ g}$$

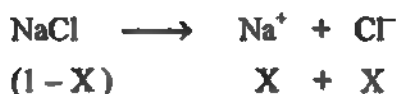
$$\text{Wt of H}_2\text{O} = W_1 = 100 \text{ g}$$

$$\text{Freezing point depression } \Delta T_f = .0604 \text{ K}$$

$$\text{Observed M. Wt} = \frac{100K_f W_2}{\Delta T_f W_1} = \frac{1000 \times 1.86 \times 1}{0.604 \times 100} = 30.8$$

Normal of M. Wt of NaCl = 58.5

لو أن (X) درجة التفكك لكلوريد الصوديوم (التفكك الجزيئي) لواحد مول من كلوريد الصوديوم يتفكك الي :



إذا المجموع الكلي للأيونات في المحلول

$$(1 - X) + X + X = 1 + X$$

$$\frac{58.5}{30.7} = \frac{1 - X}{1} \cdot \frac{\text{عدد الجزيئات بعد التفكك}}{\text{عدد الجزيئات للمذاب في المحلول}} = \frac{\text{الوزن الجزيئي المادي}}{\text{الوزن الجزيئي المشاهد}}$$

$$\therefore X = \frac{58.5}{30.7} - 1 = 0.892$$

إذا كلوريد الصوديوم يتفكك بنسبة 89.2 % .

مثال : محلول يحتوي 0.815 جرام من كلوريد الباريوم اللامائي يتفكك في 23 جرام من ماء وأعطى إرتفاع في نقطة الغليان مقدارها 0.252 فهرنهايت . كم عدد الايونات المتكونة عند إذابة واحد جزئ من كلوريد الباريوم المتفككة في المحلول (K_b للماء 0.51).

$$\text{Wt of Ba Cl}_2 \qquad W_2 = 0.815 \text{ g}$$

$$\text{Wt of Water} \qquad W_1 = 23 \text{ g}$$

$$\text{B.P. of elevation } \Delta T_b = 0.252 \text{ K}$$

The observed Normal of BaCl₂ anhyd. M₂

$$= \frac{1000 K_b \times W_2}{\Delta K_T \times W_1} = \frac{1000 \times 0.51 \times 0.815}{0.25 \times 23} = 71.71$$

Where the normal M wt of BaCl₂ = 208

من معادلة التفكك لكلوريد الباريوم



$$1 - x \qquad x \qquad 2x$$

المجموع الكلي للأيونات في المحلول

$$(1 - X) + X + 2X = 1 + 2X$$

باستخدام العلاقة السابقة

$$\frac{208}{71.71} = \frac{1 + 2X}{1} = 2.90 \text{ or } 3.0 \text{ ions}$$

Association

مواد تأخذ صفة التجمع عند إذابتها

بعض المواد العضوية عند إذابتها في المذيبات لتعطي تجمع لأوزانها الجزيئية وعلي ذلك تقل عدد الأيونات الجزيئية في المسائل . ولذلك نلاحظ الوزن الجزيئي أكبر من الوزن الجزيئي العادي .

مثال : محلول يحتوي 0.583 جرام من حمض الخليك في 20 جرام من البنزين
 يعطي انخفاض في نقطة التجمد 1.254 فهرنهايت . احسب درجة التجمع لحمض
 الخليك في البنزين (K_f للبنزين 5.12) .

$$\text{Wt of CH}_3\text{COOH} = W_2 = 0.583 \text{ g}$$

$$\text{Wt of Benzene} = W_1 = 20.0 \text{ g}$$

$$\text{Freezing point depression } \Delta T_f = 1.254 \text{ K}$$

Observed M. Wt of ACOH

$$M_2 = \frac{1000 K_f \times W_2}{\Delta K_f \times W_1} = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.583}{20 \times 1.254} = 119$$

Normal M. Wt of ACOH = 60 (CH_3COOH)



المجموع الكلي للأيونات في المحلول

$$(1 - X) + \frac{1}{2} X = 1 - \frac{X}{2}$$

$$\frac{60}{119} = \frac{1 - X/2}{1} = 0$$

$$\therefore X = 0.991$$

إذا يتجمع حمض الخليك بنسبة 99.1 %.

الأسموزية والضغط الاسموزي Osmosis and Osmotic pressure

عندما يفصل محلول من مذيب نقي بواسطة غشاء نفاذ . فإنه من الملاحظ أن المذيب النقي يميل أن يمر من خلال الغشاء للوصول إلى المحلول. والغشاء الذي يسمح للمذيب بالمرور من خلاله ولا يسمح للمذاب وهو ما يعرف بالغشاء شبه منفذ. فلو أن محلولين مختلفي التركيز موصولين عن بعضهما بواسطة غشاء شبه نفاذ ، فإننا نجد أن المذيب يمر تلقائياً خلال الغشاء من المحلول الأقل تركيزاً إلى تركيز أكبر حتي الوصول إلى تركيز متساو علي جانبي الغشاء تعرف هذه الظاهرة بالنفاذية (Osmosis) (Osmos = a push) (Greek-Osmosis) والذي اكتشفت بواسطة (آبي نوليت 1784) (Abbe Nollet) . نوع الغشاء المطبق في تجربة النفاذية يعتمد علي طبيعة المذيب . وبعض الأغشية الشبه نفاذة تشمل الأغشية الحيوانية والشرائح الرقيقة من السليولوز أو نترات السليولوز . والغشاء الأخير هو المستخدم للأوزان الجزيئية الكبيرة في المذيبات العضوية . ولكن للمذابات التي لها أوزان جزيئية قليلة مذابة في ماء فإن أفضل الأغشية الشبه نفاذة من الشرائح التي تؤخذ من حديد وسيانيد النحاس $[Fe(CN)_6]^{4-}$ والذي يحفر من كبريتات النحاس وحديدوسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$.

ولكن يجب علينا أن نتذكر أنه لا يوجد غشاء شبه منفذ عام مثالي يخدم جميع الأنظمة أو أنظمة معملة عند كل درجات الحرارة .

فرق الطاقة الحرة Free Energy Difference

عند أي درجة حرارة وضغط جسوي (1 جو) فإننا نري ثرموديناميكا من الممكن حدوث إنتقال المذيب إلى المحلول تلقائياً خلال الأغشية ، لأن الطاقة الحرة المولارية للمذيب النقي تكون أكبر من الطاقة الحرة المولارية الجزيئية للمذيب في المحلول . ولهذا فإن سريان المذيب سوف يستمر حتي الوصول إلى حالة الإتزان . وظاهرة النفاذية أو الاسموزية يمكن توضيحها بواسطة التجارب الآتية فيما بعد :

تجربة (1) : الأجهزة المستخدمة مبينة في الشكل (8) عبارة عن إناء فخار متماثل غشائي من حديدوسيانيد النحاس مملوء بمحلول 1% من سكر القصب والسداة يوجد بها أنبوبة زجاجية طويلة داخلية في الكأس الحاوي لمحلول السكر والآن يغمس الكأس في كأس به ماء مقطر . حينئذ تحدث النفاذية لها تتحرك والانتشار للماء خلال الغشاء الشبه منفذ ليصل إلى مستوي يظهر في مستوي إرتفاع المحلول في الأنبوبة الطويلة بعد عدة أيام

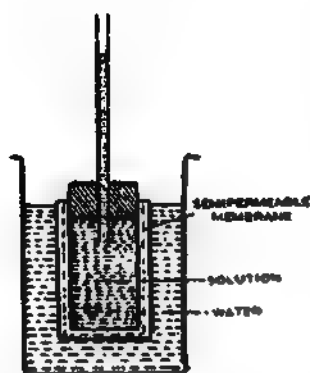


Fig. 8. Demonstration of osmosis

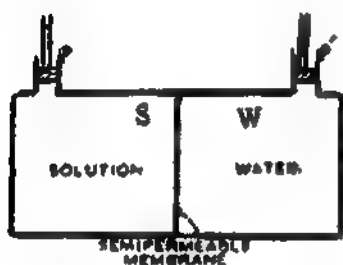


Fig. 9.

وعند الوصول إلى الاتزان فإن الضغط الهيدروستاتيكي لعمود المحلول على الأقل كاف لمنع أي مرور التيار للمذيب خلال الغشاء إلى المحلول . إذا الضغط الهيدروستاتيكي الناتج بواسطة العملية التفاضلية يعرف بالضغط الأسموزي للمحلول .

تجربة (2) : اعتبر الجهاز المبين في شكل (9) والذي يتكون من غرفة مقسمة إلى ماء محبوس مستقل والقسم الآخر به المحلول ومحبوس أيضا (S.W) بواسطة الغشاء شبه النفاذ كما هو مزود بضاغط P, P' . فعند وضع ماء في الجزء الخاص به والجزء الآخر وضع محلول فإنه نلاحظ تحرك في الضاغط الواقع على (P) لأعلى بينما P' يتحرك لأسفل مما يدل على مرور الماء (المذيب) . ولوقف مرور الماء ، سوف نثبت ضاغط ميكانيكي على المحلول بحيث على الأقل الضغط الواقع على المحلول مكافئ لعدم مرور تيار الماء إلى المحلول أو مساويا للضغط الأسموزي .

تجربة (3) : في هذه التجربة المحلول والمذيب منفصلين بواسطة الهواء تحت ضغط مخلخل شكل (10) الضغط البخاري للمحلول . هذه الظاهرة تكون معادلة للنفاذية حيث هنا محلول - هواء الداخلي يعمل كغشاء شبه منفذ ويحدث الاتزان في الأسموزية عندما يكون الضغط البخاري للمحلول مساويا للضغط البخاري للماء فهذه العملية تحدث بواسطة تطبيق الضغط الخارجي على السطح . هذه الظاهرة توصلنا إلى تعريف آخر للضغط الأسموزي . الضغط النفاذي (التبادلي) للمحلول هو الضغط الزائد الذي يجب أن يطبق عليه لكي تزيد من الضغط البخاري للمحلول حتى يصبح مساويا للضغط البخاري للمذيب .

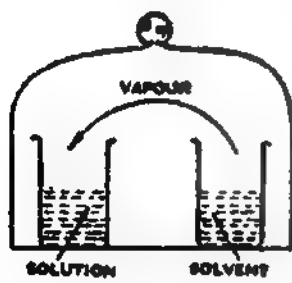


Fig. 10

ويعرف الضغط الأسموزي بأنه "الزيادة في الضغط المطابق الذي يمنع مرور المذيب من أو خلال الأغشية شبه المنفذ الفاصل بين المحلول والمذيب .

Isotonic Solutions

المحاليل المتساوية التوتر

عندما ينفصل محلولين بواسطة غشاء شبه منفذ ، فالمذيب سوف يمر من المحلول الأعلى في الضغط الأسموزي (النافذ) إلى المحلول الأقل في الضغط النفاذ حتى يصل إلى حالة اتزان وعندما يوجد محلولين لا ينتج بينهما سريان خلال الأغشية شبه النفاذية فإنه في هذه الحالة يسمى بالمحاليل المتساوية التوتر .

قياس الضغط الأسموزي (التنافذي) Measurement of Osmotic pressure

Berkeley & Hartley's Method

طريقة بيركلي وهارتلي

معظم سلسلة القياسات الشائعة على الضغط الأسموزي (التنافذي) للمحاليل المائية التي صممت بواسطة فيفر (Pfeffer) ، فرازر (Frazer) ، مورس (Morse) ومعاونيهم على أجهزة مصممة بواسطة مستقلين . بيركلي وهارتلي أضافوا تحسينات على الشغل السابق وأدخلوا طريقة دقيقة لقياس الضغط الأسموزي للمحلول .

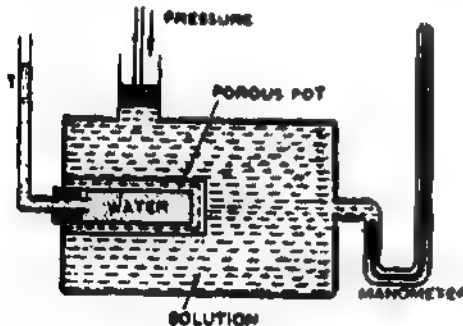


Fig. 11. Berkeley and Hartley's apparatus for measuring osmotic pressure.

التخطيط المرسوم للأجهزة المستخدمة بواسطة بيركلي وهارتلي كما هو مبين في شكل (11) . يتكون الجهاز من اناء فخاري يحتوي على غشاء من حديدوسيانيد النحاس في الحائط السذي يلتحم إلى خارج الاسطوانة البرنزمية ومزود بمكبس

ومانومتر . يوضع الماء في الاناء ، ويقرأ ارتفاع الماء داخل الأنبوبة T .

ويوضع المحلول تحت الدراسة في الاسطوانة الخارجية . نلاحظ أن الماء يميل أن يمر من خلال الفتحات إلى المحلول كما هو مبين بالتقص في الارتفاع للأنبوبة T هذا الضغط التبادلي يملك تثبيته بواسطة ضاغط خارجي على المحلول بمساعدة مكبس مزود لذلك . كما هو مبين بواسطة الهلالية الثابتة للماء في الأنبوبة الجانبية . الضغط المطابق

(5) المحاليل

يكون مساويا للضغط التبادلي المقروء بواسطة المانومتر الزئبقي . في هذه التجربة حالة الاتزان تصل بسرعة ، وتركيز المحلول لا يتغير بواسطة التخفيف مع المذيب ولهذا فإن الضغط التبادلي يمكن قياسه بدقة أكثر من الطرق الأخرى .

مثال : يحتوي محلول مائي علي 30 gm من البروتين في واحد لتر . وكان الضغط الاسموزي للمحلول هو 0.0167 ضغط جو عند 25°C . فما هو الوزن الجزيئي للبروتين بالتقريب .

الحلـ

باستخدام معادلة فان ت هوف لاجاد عدد المولات للبروتين الموجودة هي

$$\pi = \left(\frac{n}{V} \right) RT$$

$$0.0167 \text{ atm} = \left(\frac{n}{1.0 \text{ L}} \right) 0.0821 \text{ L.atm/k mol (298 k)}$$

$$n = 6.83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

وبما أن عدد الجرامات الموجودة هي 30g بروتين .

$$\text{الوزن الجزيئي بالجرام} = 1 \text{ mol protein} \left(\frac{30.0 \text{ g protein}}{6.83 \times 10^{-4} \text{ mol}} \right)$$

$$= 4.39 \times 10^4 \text{ g protein}$$

$$\text{M.wt} = 43900$$

مثال : أوجد الضغط الاسموزي للدم للشخص العادي عند درجة حرارة 37°C .

لو اعتبر ان الدم يملك مسكلا ملح غير متأين ويحتوي علي 0.296 مول في المحلول .

الحلـ

$$\pi = MRT$$

$$= 0.296 \text{ m/l} [0.0821 \text{ L. atm/k. mol}] [310]$$

$$= 7.53 \text{ atm.}$$

نظرية فانت هوف للمحاليل المخففة Vant's Hoff, theory of dilute Solution

1 - قانون بويل فانت هوف للمحاليل Boyle-Vant's Hoff law for Solutions

يتناسب الضغط الاسموزي تناسبا طرديا مع عدد جزيئات المذاب او تركيز المذاب عند ثبوت الحرارة اذا فلو أن π - الضغط الاسموزي (C) التركيز ، (V) حجم المحلول المخفف إذا

$$1- \text{ عند ثبوت الحرارة } p V = \text{constant} \quad \text{or} \quad \pi \propto C \propto \frac{1}{V}$$

الضغط - الحرارة للمحلول Pressure-temperature for solutions

حركة جزيئات المذاب وضرباته علي الغشاء شبه نفاذ يتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة لو أن عدد جزيئات المذاب أو التركيز ظل ثابتا ، سوف يتناسب الضغط الاسموزي مع درجة الحرارة المطلقة .

$$2- \frac{\pi}{T} = \text{constant if } V \text{ is constant}$$

هذه المعادلة تشبه قانون شارل للغازات

معادلة فانت هوف للضغط الاسموزي

يمكن اشتقاق العلاقة الآتية بين الضغط الاسموزي (π) والضغط البخاري للمذيب النقي (P°) وللمحلول (P_s) من الاعتبارات الترموديناميكية .

$$3- \pi = \frac{RT}{V^\circ} \ln \left(\frac{P^\circ}{P_s} \right)$$

حيث (V) = الحجم المولاري للمذيب .

وبالنسبة للمحاليل المخففة والذي تتبع قانون راؤولت

$$\frac{P_s}{P^\circ} = X_1 \approx 1 - X_2$$

وبالتعويض في المعادلة

$$\pi V^\circ = -RT \ln (1 - X_2)$$

وبالنسبة للمحاليل المخففة جدا فإن $(1 - X_2) = -X_2$

(S) المحاليل

$$\therefore \pi V^{\circ} = -RT X_2 = \frac{P_2}{P^{\circ}} = n_2 \text{ Since } X_1 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\text{or } \pi (V^{\circ} n_1) = n_2 RT$$

ولو أن الحجم الكلي للمذيب المحتوي (n_2) مول للمذاب والتي تساوي أساساً للحجم V للمحلول المخفف والتالي :

$$\pi V = n_2 RT$$

$$\pi = CRT$$

حيث (C) المولارية ، R - الثابت العام للغازات

مثال : احسب الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي 4% جلوكوز وزنه الجزيئي 180 عند درجة حرارة 17° و $R = 0.0821$ لتر - جو فهرنهايت⁻¹ مول⁻¹ 4 جرام من جلوكوز اذيت في 100 cm^3 ماء .

180 (1 mole) will be present in volume

$$4 \longrightarrow 100$$

$$180 \longrightarrow x$$

$$\frac{180 \times 100}{4} = 4500 \text{ cm}^3 = 4.5 \text{ litres}$$

$$T = 17 + 273 = 290 \text{ K}^{\circ}$$

$$\pi = \frac{RT}{V} = \frac{0.0821 \times 290}{4.5} = 5.29 \text{ atm} = 536 \text{ KNm}^{-2} .$$

أسئلة علي المحاليل

- 1 - اشرح الأنواع الممكنة لتغيير الضغط البخاري مع تركيب مخلوط سائلين معتزجان . بجميع النسب ثم بين كيف يمكن الفصل عن بعضها .
- 2 - ارسم نظام منحني نقطة الغليان لسائلين تزداد نقطة الغليان تدريجيا مع التركيب . ماهي المعلومات التي يمكن استخلاصها من المنحنى ؟
- 3 - ماهو معيار المحلول المثالي لسائلين " ارسم منحني تركيب الضغط البخاري لأنظمة المحلول المثالي عند ثبوت الحرارة .
- 4 - ماهو الفرق بين المحلول المثالي ، وضع إجابتك مستعينا بالمثلة .
- 5 - اذكر ما تعرفه عن الانخفاض النسبي للضغط البخاري للذهب عند اذابة مذاب . واشتق العلاقة التي تعين كل من الوزن الجزيئي للمذاب والمذاب . ثم اوصف تجربة لاجاد الوزن الجزيئي للمذاب .
- 6 - اشتق قانون راؤولت : اشرح كيف يمكن استخدام الانخفاض في الضغط البخاري للذهب في إيجاد الوزن الجزيئي للمذاب . ثم اوصف طريقة عملية لقياس الانخفاض في الضغط .
- 7 - اشتق العلاقة التي تربط الانخفاض في نقطة التجمد والكسر الولي للمذاب والولارية . ثم بين كيف تستخدم هذه العلاقة لاجاد الوزن الجزيئي للمادة المذابة .
- 8 - ماهو الضغط الأسموزي ، اشرح تجربة لقياس الضغط التبادلي بدقة
- 9 - محلول يحتوي علي 1.5 جرام لكلوريد البوتاسيوم في 37.2 جرام من ماء وتبين ان المحلول يتجمد عند -1.9°C . احسب درجة التجمد لكلوريد الكالسيوم حيث ان $K_{\text{f}} = 1.86$.
- 10 - احسب الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي علي 5% سكروز في الماء عن 27°C .
- 11 - محلول يحتوي علي 1.35 جرام مادة عضوية مذابة في 50 جرام من رابع كلوريد الكربون يغلي عند 77.3°C تحت ضغط جوي . فما هو الوزن الجزيئي للمذاب .
- 12 - احسب نقطة الغليان 0.456 جرام من مادة وزنها الجزيئي 152 اذا انبست في 4.4م جرام اسيتون (درجة غليان 56.3°C) . علما بأن $K_{\text{b}} = 1.72$ للأستون .
- 13 - أوجد الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي علي 0.5 عياري لكلوريد الصوديوم كانت 20.29 جو عند 18°C . احسب درجة التفتك للمادة .
- 14 - 4 جرام مادة في 100 مل من ماء اعطيت ارتفاع في الضغط التبادلي 5.1 جو $^{\circ}\text{C}$. احسب الوزن الجزيئي لتلك المادة .
- 15 - ماهو مفهوم فانت هوف لادخال للمعامل (i) وكيف يمكن تعيينها عمليا .
- 16 - اشرح تجربة لتعيين الضغط الأسموزي لمحلول ، ثم فسر الضغط البخاري الشاذ في حالة المحاليل الأليكتروليته .
- 17 - اكتسب محلول من حديدوسيانيد البوتاسيوم 0.1 مولال انخفاضاً في نقطة التجمد قدرة 0.07°C . احسب معامل فانت هوف (i) ومعامل التفانية لهذا المحلول عند نقطة التجمد علما بأن $(K_{\text{f}}\text{H}_2\text{O} = 1.86)$.

البنات المتكاملين

الديناميكا الحرارية

Thermodynamics

الديناميكا الحرارية : هو ذلك الفرع من العلوم الذي وضع علي أساس تحويل الطاقة . كما يتناول هذا الفرع قانون تحويل الطاقة من شكل الي شكل آخر المصاحبة للمعاملات الكيميائية والفيزيائية لكل الأنواع ومن ناحية أخرى التغير في الطاقة يعتبر مهم في إيجاد موضع الاتزان لأنظمة التفاعل وكذلك للإشارة لهذا التفاعل هل ممكن أم لا . وعلى العموم قوانين الديناميكا الحرارية تستخدم بشكل جيد في الفيزياء والهندسة والكيمياء .

تعريفات للمصطلحات الديناميكا الحرارية :

النظام والمحيط والحدود :

الصفات أو التغير في الصفات للمادة دائما يتم بحثها بتجارب بحثية دقيقة . إذا الجزء من المادة (أو الكون) تحت الملاحظة في مثل هذه التجارب يطلق عليها النظام .

المحيط : هو كل المواد (أو الكون) المتبقية التي لها تأثير علي النظام وعلى العموم النظام أو المحيط يمكن أن يفصل بينهما بإطار وهمي أو حقيقي والذي يعرف بالحدود .

الصفات الموروثة للنظام : صفات المادة في الجسم الي حد ما غير تلك الجزيئات المعزولة الغريبة ، والتي من السهل قياسها وهي التي تعرف بالصفات الموروثة . مثل الضغط والحجم والحرارة والتركيب إلى آخره للنظام .

حالة النظام : النظام في الحالة المحددة وهو عندما كا صفاته تأخذ قيم محددة ، وبالتالي تحدد النظام كاملا . مثل قانون هذه الحالة $PV = nRT$ ، للغاز المثالي يحدد كاملا ويوصف سلوك الغاز .دالة الحالة أو المتغير : دالة الحالة هي الصفة الموروثة التي لها قيمة محددة أو واضحة عندما تكون حالة النظام موصوفة . مثل الضغط ، الحجم ، الحرارة ، الطاقة ، الإنتروبي ، الإثاليبي .

النظام المفتوح ، المغلق ، المعزول : النظام الذي يفسر كل من المادة والطاقة مع المحيط هو ذلك النظام المتوج . مثل حرارة السائل في الكأس ، صدا الحديد ، نمو

وجذور النبات بينما . واحد من هذا لا يستطيع التغير في المادة أو الطاقة مع الوسط المحيط نعبر عنه بالنظام المعزول . علاوة علي ذلك النظام المغلق هو واحد من حيث لا يحدث إنتقال للمادة منه وإليه للوسط المحيط فقط هذا ممكن للطاقة . مثل المادة الموضوعة في إنبوبة مغلقة يمكن فقط أن تغير درجة الحرارة أو الطاقة بدون التغير في المادة الداخلية . النظام يمكن أن يكون متجانس وهو ما يتكون من سطح واحد أو غير متجانس وهو الذي يتكون من سطحين أو أكثر . كما في تحلل الأستر في وجود عامل مساعد حمضي مثل (HCl) وأما الثاني هو لتحلل الأستر في وجود عامل مساعد حمضي ولكن لمادة صلبة . أو التحلل الحراري لكريونات الكالسيوم .

التغير في الحالة : التغير في الحالة وهو الذي يعني به أن النظام يتغير كاملاً من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية . الطريق : طريق تغير الحالة : الذي يعرف خصوصاً للحالة الابتدائية هو تتابع الحالة الوسيطة المنظمة الأخوذة بواسطة النظام والحالة النهائية . بمعنى الطريق الذي يسلكه النظام للوصول إلى حالته النهائية .

العملية : هي طريقة العملية بواسطة الوسائل التي يكون تأثيرها بغير في الحالة : لو أن النظام يعود مرة أخرى إلى بدايته ففي هذه الحالة نقول بأن الحالة حلقة . وفي هذا النظام لو تغير علي هذا الوضع نعرفه بالمعاملات الحلقية .

صفات النظام : يمكن تقسيم صفات النظام إلى قسمين رئيسيين وهي صفات شاملة أو صفات محددة .

فالصفات الشاملة : هي تلك الصفات التي تعتمد علي كمية المادة الموجودة في النظام ، والتغير في الصفة الشاملة تتناسب مع التغير في كمية المادة للنظام . فلو المادة في ظروف محددة قسمت إلى قسمين متساويين فإن قيمة الصفة الشاملة تأخذ نفس القدر من القيمة الأساسية ، السعة الحرارية ، الطاقة الداخلية ، الطاقة الحرارية الانتالبي ، الطاقة الحرة لجيبس ، طاقة هيلمهولتز ، الكتلة ، الحجم وعدد المولات والصفات التجميعية كلها صفات شاملة للنظام .

وأما الصفات المحددة أو المركزة ، هي تلك الصفات التي لا تعتمد علي كمية المادة الموجودة مثل : الكثافة ، الضغط ، الحرارة ، التوتر السطحي ، اللزوجة ، درجة

الغليان، إنكسار الضوء ، الحجم النوعي ، الحرارة النوعية كل هذه صفات خاصة بالنظام أو بالمادة فقط ليس لغيرها .

وتعتمد نظرية الديناميكا الحرارية علي قسمين أساسيين هما :

القسم الأول : الديناميكا الحرارية الكلاسيكية ، القسم الثاني : الديناميكا الحرارية الاستاتيكية . كما أن الديناميكا الحرارية الكلاسيكية تنقسم الي أربع افتراضات وهي كالتالي : الافتراض الأول وهو قانون الصفر . وينص علي "إذا كان لدينا نظامين (A & B) فإن الأنظمة الثلاثة (A, B, C) سوف يصلوا الي حالة أوزان حراري مع بعضهما البعض " .

2 - القانون الأول : للديناميكا الحرارية : وينص هذا القانون " أن الطاقة لا تفني ولا تستحدث " كما يعرف بقانون "بقاء الطاقة " .

3 - القانون الثاني : للديناميكا الحرارية : وينص هذا القانون الهام بناء علي نص بلانك "لا يمكن تركيب آلة تعمل علي خطوات لتحويل حرارة الي شغل بدون أن تفقد جزء من هذه الحرارة أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية " .

4 - القانون الثالث : للديناميكا الحرارية : ومنطوقه " لايمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام الي درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات " .

وهذه القوانين الاربعة لايمكن رهنيتها مباشرة ولكنها فروض ويجب ملاحظة أن الديناميكا الحرارية الكلاسيكية تهتم بدراسة حالة الاتزان الخاصة بأي جزء من المادة والتي تسمي نظام ما لايعطينا أي معلومات عن ميكانيكية التفاعلات التلقائية وهذا فرع خاص في دراسة حركية التفاعلات . فمثلا التحولات التلقائية التي تحدث علي مدى أزمنة طويلة ومنها تحول الصور التآصلية لمنصر الكربون عن الظروف العادية هو الجرافيت والتحول من الماس الي الجرافيت . كل هذه العمليات هي عملية تلقائية من مفهوم الديناميكا الحرارية . وهذا التحول لا يمكن ملاحظته عند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة .

والقسم الثاني : هو الديناميكا الاستاتيكية . هي تلك القوانين التي تقوم أساسا علي حساب كميات الطاقة والإنتروبي والطاقة الحرة باستخدام النظريات الذرية والجزيئية للمادة.

ما تقدم عند الديناميكا الحرارية وأنظمة الديناميكا الحرارية والمعاملات التي تحدث عند اتصال نظام بنظام آخر مثل (A & B) أو اتصالهما بنظام آخر (C) فإنه يمكن القول أن تقدم بعض التعريفات التي تخدم في أنظمة الديناميكا الحرارية .

النظام الديناميكي الحراري : بالفرض نظام معين في وقت معين ومحدد وحدث تغير لهذا النظام في وقت آخر في الخصائص الماكرو - سكروبية لهذا النظام فإنه يمكن القول أنه حدث تغير في النظام أو حدث للنظام عملية ديناميكية حرارية . وتنقسم هذه العملية إلى عدة أنواع مختلفة :

1 - عملية أيزوثيرمالية : وهي تلك العملية الديناميكية الحرارية التي تحدث مع ثبوت درجة الحرارة ويمكن إجراء هذه العملية في حمام مائي مزود بثيرموستات . (مثبت لدرجة الحرارة ويمكن إجراء هذه العملية في حمام مائي مزود بثيرموستات . (مثبت لدرجة الحرارة عند قيمة ثابتة) .

2 - عملية أدياباتيكية (أو فجائية) : وهذه العملية التي تحدث في نظام مغلق ومعزول حراريا عن الوسط المحيط به . وأن أي عملية تحدث لهذا النظام نجد أن $dQ = \text{zero}$ أو $Q = \text{Copnstant}$.

3 - عمليات طبيعية : هي تلك العمليات التي يمكن حدوثها ويكون اتجاه حدوثها الوصول إلى حالة الاتزان .

4 - عمليات غير طبيعية : . هي تلك العمليات التي تحدث ولكن لا تصل إلى حالة الاتزان أو تحدث قبل الوصول إلى حالة الاتزان . ومثل هذه العمليات لا يمكن حدوثها .

عمليات إنعكاسية : تتصور نظام معين يتفاعل مع الوسط المحيط به ووصل هذا النظام إلى حالة الاتزان مع ذلك الوسط الخارجي فإنه يمكن القول بأنه حدثت عملية إنعكاسية .

تغيرات إنعكاسية : إذا كان هذا النظام في حالة أتران داخلي أثناء إفتعاله ولكن لا يصل إلى حالة أتران مع الوسط المحيط به . أي أنه حدث تغير إنعكاسي . "عمليات غير إنعكاسية" .

الاتزان الحراري : لو كان لدينا نظامين معزولين (T_1 & T_2) ولكن كل منهما في حالة اتزان داخلي لكل نظام علي حدة ثم حدث اتصال بينهما بموصل جيد للحرارة وبعد فترة من الزمن نجد أن النظامين قد وصلا الي حالة اتزان حراري لهما أي أن $T_1 = T_2$.

القانون الاول للديناميكا الحرارية :

حقيقة القانون الأول للديناميكا الحرارية هو قانون تحويل الطاقة وينص القانون علي ان الطاقة لا يمكن تخليقها أو إفنائها بالرغم من أنه يمكن تغييرها من حالة إلى حالة أخرى أو من شكل الي شكل آخر . ومجموع الطاقة الكلية للنظام والوسط المحيط يجب أن يظل ثابت .

وقانون أينشتاين $\Delta E = \Delta mc^2$ حيث ΔE - التغير في الطاقة المصاحب للتغير في الكتلة . Δm - الكتلة ، c - سرعة الضوء التي تساوي $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ كما أنهما لا يعارضان القانون الاول ، من حيث لو أخذنا الكتلة والحرارة لنظام معزول سيظل ثابت . وربما يوجد تغير داخلي للطاقة لمدة أشكال ، والكتلة يمكن تحويلها إلي طاقة . في الظواهر العادية للكيمياء والفيزيائية لا يوجد مقياس للتغير في الكتلة الكلية والتحول النووي كشرط وكذلك القانون البسيط لتحويل الطاقة يمكن أن يكون كافيا لمعالجة مثل هذه المشكلة في الديناميكا الحرارية .

والآن نعتبر تأثير بعض كمية الطاقة الحرارية علي النظام ، طبقا لقانون الطاقة للتحويل الأساسي . فكمية الحرارة (q) المضافة للنظام سوف تظهر علي شكل زيادة في الطاقة الداخلية ΔE للنظام والشكل (w) البندول بواسطة النظام إذا .

$$q = \Delta E + w \quad -1$$

ويمكن كتابته علي هذه الصورة

$$\Delta E = q - w$$

حيث القانون (1) يعتبر النص الرياضي لقانون الديناميكا الحرارية

ولو حدث تغير ولو بسيط في النظام فإنه المعادلة سوف تكتب كما يلي :

$$(\delta w) \quad (\delta q) \quad (\delta E) \quad -2$$

الشغل البندول بواسطة النظام	كمية الحرارة الممتصة بواسطة النظام	الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام
-----------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

علاقة التحويل :

عندما تكون الحرارة الممتصة بواسطة النظام من الوسط الخارجي أو المحيط الخارجي فتكون موجبة والعكس لو كانت الحرارة خارجة من النظام إلى الوسط الخارجي فتكون سالبة . وكذلك الشغل المبذول بواسطة النظام على المحيط فيكون موجب ، بينما الشغل المبذول بواسطة المحيط على النظام فيكون سالب .

تطبيقات القانون الأول للديناميكا الحرارية :

لو طبقنا القانون الأول للديناميكا الحرارية على العمليات الكيميائية وذلك لحساب التغير في الطاقة للنظام كمواد متفاعلة مؤدية إلى نواتج . فيكون لبعض النتائج مثل (q) و (w) في هذه العملية ، $q -$ يمكن إيجادها كالوريمتري بواسطة المسعر الحراري واما w والتي يعبر عنها بالضغط والحجم هذا يمكن فقط في التفاعل الكيميائي والتي سوف تشرح تحت عدة عوامل التغير في الضغط والحجم .

الضغط - الحجم - الشغل

فلنتصور اسطوانة تحتوي على كمية محدودة من غاز لها مساحة مقطعية (A) مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك شكل (1) ولو افترضنا الضغط على المكبس (P) ، والقوة الكلية (f) مؤثرة على الوضع هي (PA) . فالضغط حينئذ القوة لكل وحدة مساحة أي أن

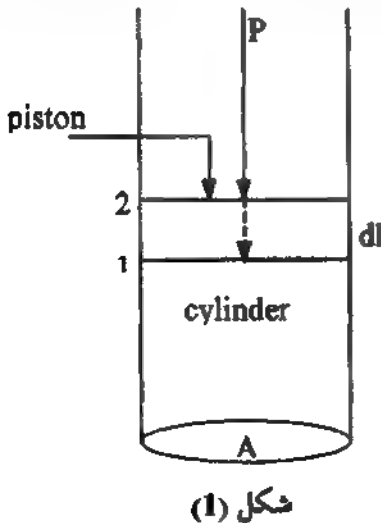
$P = f/A$. فلو أن المكبس تحرك خلال مسافة بسيطة ولتكن dl . فيكون الشغل المبذول المعطى بهذا النظام .

$$\delta w = f dl = PA dl = PdV \quad - 3$$

حيث $Adl = dV$ حجم العنصر المرتد للخارج بواسطة المكبس في حالة التمدد .
وبتكامل بين الحجم (V_1) والحجم (V_2) الابتدائي والنهائي على التوالي .

$$\int_1^2 \delta w = W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad - 4$$

عندما يكون الشغل المبذول بواسطة



النظام هو فقط الضغط - الحجم الشغل .

وبالتعويض في المعادلة (4) الي المعادلة (1) تعطي القانون الاول للديناميكا الحرارية لهذا الشغل .

$$\Delta E = q - PdV \quad -5$$

المعادلة (4 ، 5) عامة ويمكن إستخدامهما لحساب الشغل ، والطاقة (E) ، (q) في عمليات تعدد أو انكماش النظام علي أي حال . تحت ظروف خاصة هذه المعادلات تفترض أشكال خاصة كما يلي :

i - عند حجم ثابت: لو لم يتغير الحجم خلال أي عملية وبالتالي $dv = 0$ ، (w = 0) والمعادلة (5) تختزل الي :

$$\Delta E = qv \quad -6$$

$$\partial E = dqv \quad -7$$

ii - معارض الضغط صفر . عندما يكون التمدد حر ، $w = 0$ $P = 0$ وهذا يعني في الفراغ إذا

$$\Delta E = q \quad -8$$

iii - معارض الضغط ثابت . فعند يكون الضغط ثابت ، والمعادلة (4) تتكامل إلي :

$$w = P (V_2 - V_1) = P\Delta V \quad -9$$

والمعادلة (5) تصبح :

$$\Delta E = q - P (V_2 - V_1) = q - P\Delta V \quad -10$$

$$\partial E = \delta q - PdV \quad -11$$

iv - معارض الضغط متغير. لو أن الضغط متغير فيجب أن يكون دالة معلومة للحجم للحالة الموجودة قبل المعادلة (5) يمكن أن تتكامل. والتكامل يمكن أن يكون ببيانها وذلك برسم (P) مقابل (V) والشكل المعطى يعطي مساحة وهذه المساحة التحتية للمنحنى هي تمثل الشكل . وبالتالي يمكن تعويضها في المعادلة (5) لإيجاد كل من ΔE أو q .

أقصى شغل لتمدد غاز عند ثبوت الحرارة :

نفترض (n) مول من غاز مثالي في إسطوانة كما ذكر سابقا عند ثبوت درجة الحرارة . ويكون الضغط الخارجي P' علي المكبس والضغط الداخلي للغاز P . فعند حالة الاتزان سيكون $P = P'$. ولو فرضنا الضغط الخارجي يقل بمقدار قيمة ∂P فإن الحجم يزداد

بالقيمة dv ويكون الشغل في هذه الحالة مساويا للمقدار بقيمة فرق الضغط الحادث $(P' - dP)$ والتغير في الحجم

$$\partial w = (P' - dP) dv \quad -12$$

$$\partial w = P' dv - dP dv$$

والشق الأخير من المعادلة يهمل لصغر قيمته كمتغيرات . وتصبح المعادلة

$$\partial w = P' dv = P dv \quad -13$$

ويكون الشغل المبذول الكلي للتمدد يكون مساويا لسلسلة العمليات $P dv$ بينما قيمة P' تقل تدريجيا بثبات والحجم يزداد من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية . وسيكون الناتج رياضيا .

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P' dv = \int_{v_1}^{v_2} P dV \quad -14$$

حيث (V_1) , (V_2) الحجم الابتدائية والنهائية علي التوالي .
وبالنسبة لغاز مثالي : العلاقة بين الضغط والحجم يعطي بهذه العلاقة :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad -15$$

وبالتعويض في المعادلة (14) نحصل علي

$$w_{\max} = nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w_{\max} = 2.303 n RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{or} \quad w_{\max} = 2.303 n RT \log \frac{P_1}{P_2}$$

طبقا لقانون بويل

$$\text{or} \quad w_{\max} = 2.303 n RT \log \frac{P_2}{P_1}$$

مثال : احسب الشغل المبذول عند تمدد 5 مول من غاز الأيدروجين يتمدد عكسيا عند ثبوت الحرارة عند 27°C من واحد الي (0.1) ضغط جو .

الحل

بالتعويض في المعادلة

$$\begin{aligned} w_{\max} &= 2.303 n RT \log \frac{P_2}{P_1} \\ &= 2.303 \times 8.31 \times 300 \log \frac{0.1}{1} \\ &= 28.70 \text{ kj.} \end{aligned}$$

مثال : ما هو أقصى شغل يمكن الحصول عليه الحادث من تمدد 10 مول من غاز
مثال يعتمد إنعكاسها وأيزوثيرمالها عند 27°C من 2.24 لتر وحتى 22.4 لتر ..

الحل

بالتعويض في المعادلة

$$\begin{aligned} w_{\max} &= 2.303 n RT \log \frac{V_2}{V_1} \\ w_{\max} &= 2.303 \times 10 \times 8.31 \times 300 \times \frac{224}{2.24} \\ &= 57.41 \text{ kj.} \end{aligned}$$

مثال : اسطوانة مملوءة بهواء حجمه 5 لتر ومزودة بمكبس عند ضغط 20 جو فإذا
تحرك المكبس دفعة واحدة وتغير الضغط الى 10 جو . احسب الشغل الذي يبذله الهواء في
عملية التمدد . وإذا تحرك المكبس تدريجيا عند درجة حرارة 27°C .

الحل

$$\begin{aligned} V_1 &= 5L = 0.005 \text{ m}^3 \\ \text{ومن قانون بويل يمكن إيجاد (V}_2\text{) علي النحو التالي :} \\ P_1 / P_2 &= V_2 / V_1 \quad \therefore V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} = 5 \times \frac{20}{10} = 10 \\ \therefore V_2 &= 10 \text{ L} = 0.010 \text{ m}^3 \\ \therefore w &= P_1 (V_2 - V_1) \\ &= 20 (0.010 - 0.005) \\ &= 0.1 \text{ Cal.} \\ \text{or } w &= 20 \times 101.3 \text{ N.m}^2 (0.01 - 0.005) \text{ m}^3 \end{aligned}$$

ثانيا :

$$w = n R T \ln P_1 / P_2$$

وحيث ان قيمة (n) يمكن حسابها من القانون العام للغازات

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT} = \frac{20 \times 5}{0.085 \times (273 + 27)} = 4.065 \text{ mol}$$

وبالتعويض عن قيمة (n)

$$w = 2.303 \times 4.065 \times 8.314 \times 300 \log \frac{20}{10}$$

$$= 7029.032 \text{ J} = 7.029 \text{ kJ.}$$

مثال : حدث تلف في أنبوبة تحتوي علي 56 جرام من غاز النيتروجين عند 10 ضغط جو . احسب الشغل الذي يبذله الغاز أثناء عملية التمدد (عند 27°م) .

الحل —

P_1 ضغط الغاز الابتدائي يساوي الضغط الخارجي ، P_2 ضغط الغاز النهائي بعد تسرب الغاز ، ويمكن التعويض عن V_1, V_2 بدلالة الضغط كما يلي :

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} , \quad V_2 = \frac{nRT}{P_2}$$

$$W = P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right)$$

$$= nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$(n) \text{ وحيث ان } = \frac{56}{28} \text{ mol, } P_1 = 10 \text{ atm, } P_2 = 1 \text{ atm}$$

$$\therefore w = 2 \times 8.314 \times 300 \left(1 - \frac{1}{10} \right) = 4.48956 \text{ kJ.}$$

مثال : انفجرت انبوبة بها اكسجين سعتها 1 لتر تحتوي علي 64 جرام . حسب الشغل الذي يبذله الغاز عند 25°م. علما بأن الضغط الجوي = 101.325 N/m² .

الحل —

$$n = \frac{64}{32} = 2 \text{ mol} , \quad R = 0.082 \text{ lit atm.deg}^{-1}$$

يمكن حساب (P_1) بالابتدائي من القانون العام للغازات علي الشكل التالي :

(6) الديناميكا الحرارية

$$P_1 (V) = n R T$$

$$P_1 (1) = 2 \times 0.082 \times 298 = 48.872 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} w &= V_1 (P_1 - P_2) \\ &= 1 \times 10^{-3} (48.872 - 1) \times 101.325 \\ &= 4.8506 \text{ kj.} \end{aligned}$$

مثال : انبوبة سعتها 5 لتر من غاز معين عند ضغط قدره 20 ضغط جو . احسب الشغل المبذول الذي يبذله الغاز أثناء عملية التسرب .

الحلـ

$$\begin{aligned} w &= V_1 (P_2 - P_1) \\ &= 1 \times 10^{-3} (20 - 1) \times 101.325 = 9.6258 \text{ kj.} \end{aligned}$$

مثال : احسب أقصى شغل يجب بذله عند ضغط 1 ك جرام من النشادر من حجم قدره 1000 لتر الي حجم قدره 100 لتر عند درجة حرارة 27°م .

الحلـ

$$\begin{aligned} w &= 2.303 n r T \log V_2 / V_1 \\ n &= 1000 \times 17 \text{ mole} \quad R = 1.987 \text{ Cal} \\ T &= 300 \text{ k} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{1000}{100} = 10 \end{aligned}$$

الانتالبي :

هذه دالة جديدة والتي تعرف بالانتالبي او المحتوى الحراري والتي يمكن تناولها للتعبير عن التغير الحراري عند ثبوت الضغط . هذه الدالة تعين بهذه العلاقة

$$H = E + PV \quad -16$$

حيث ان V, P, E دوال حالة أو وظيفة حالة ، وأيضا (H) - دالة حالة ولا تتأثر بالعمليات المستحدثة من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية . إذا التغير في الانتالبي ΔH كالآتي :

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad -17$$

حيث أن H_1, H_2 هي دوال للحالات للنظام ، بالتعويض لهذه القيم للمعادلة (16) نحصل علي :

$$\Delta H = (E_2 - P_2 V_2) - (E_1 + P_1 V_1) \quad -18$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta PV \quad -19$$

وحيث أن $P = P_1 = P_2$ فإن :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta PV \quad -20$$

$$dH = dE + \Delta PV \quad -21$$

أي أن المعادلة 21 - هي التغير في الإنثالبي مساويا للتغير في الطاقة للنظام بالإضافة للشغل المبذول بواسطة النظام .

وعندما لا يحدث تغير في الحجم فتكون $dV = 0$ ، $w = 0$ ، $PdV = 0$ وتؤول المعادلة إلى :

$$q_v = \Delta E$$

وعليه عند ثبوت الحجم فيكون أي تغير الإنثالبي يصحبه تغير في الطاقة الداخلية للنظام ، ولا يوجد شغل مبذول بواسطة النظام وتكون الحرارة الخارجة مساوية لقيمة التغير في النقص للطاقة الداخلية للنظام .

والعمليات الكيميائية دائما وأبدا ما تحتوي عند ثبوت الضغط ، ويكون التغير للنظام مفتوح للجو الخارجي والمعادلة تصبح كالتالي :

$$q_p = \Delta E + P\Delta V \quad -22$$

$$\text{or} \quad \Delta H = q_p \quad -23$$

$$dH = \delta q_p \quad -24$$

أي ان الزيادة في الإنثالبي تساوي الحرارة المتصة عند ثبوت الضغط عندما لا يكون موجود سوى الشغل $P\Delta V$ ، ويلاحظ أن الدالة H تشبه الطاقة الداخلية E أو درجة الحرارة T دوال لحالة النظام فقط ولا تعتمد علي المسار الذي يسلكه أثناء عملية التفاعل أو التغير من حالة الي حالة أخرى .

وفي التفاعلات الغازية يكون التغير في الحجم كبيرا جدا . فإذا فرضنا أن حجم الغاز في الحالة الأولى (V_1) ، (V_2) حجم الغاز في الحالة النهائية .

وحيث أن (n_1) عدد المولات للغاز عند بدء التفاعل ، n_2 عدد مولات الناتج النهائي عند ثبوت كلا من الحرارة والضغط . فمن القانون العام للغازات فإن :

$$PV_1 = n_1 RT$$

وبذلك يكون التغير في الحجم

$$\begin{aligned} P\Delta V &= PV_2 - PV_1 \\ &= n_2RT - n_1RT \\ &= (n_2 - n_1) RT \\ &= \Delta nRT \end{aligned}$$

وبالتعويض في معادلة المحتوى الحراري عند ثبوت الضغط

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + P\Delta V \\ \Delta H &= \Delta E + \Delta n RT \end{aligned}$$

وحيث (Δn) عبارة عن الفرق بين مجموع جزيئات نواتج التفاعل .

مثال : كمية حرارة متصدة 6024.96 جول عند ضغط جو واحد لازمة لتمدد واحد مول من ثلج صهرت عند 0.0°C . إذا علم أن الحجم المولاري للثلج والماء علي التوالي 0.0196 ، 0.0180 لتر . احسب كل من ΔE , ΔH لهذا التمدد .

الحل —

من القانون لإيجاد التمدد الحجمي

$$\begin{aligned} P\Delta V &= P (V_2 - V_1) = 1 (0.0180 - 0.0196) \\ &= -1.6 \times 10^{-3} \text{ lit.atm} = -0.162 \text{ j.} \end{aligned}$$

$$(1 \text{ lit.atm} = 24.2 \text{ cal} = 101.25 \text{ j})$$

$$\therefore H = E + P\Delta V ; 6024.96 \text{ J} = E + (-0.162 \text{ J})$$

$$\therefore E = 6025.122 \text{ j.}$$

ومن الملاحظ أن الفرق بين E ، H صغير جدا ويهمل .

مثال : تتكسر MgCO_3 علي النحو التالي :



لو أن الحجم المولار لمركب كربونات المغنسيوم هو 0.028 لتر وبالنسبة للأكسيد هو

0.011 لتر . أوجد الطاقة الداخلية ΔE إذا علم أن كمية الحرارة المتصدة $\Delta H = 108.78 \text{ kj}$ عند درجة حرارة 900k وضغط جو واحد .

الحل —

(6) الديناميكا الحرارية

من هذا التكسير الحراري يلاحظ أن التغير في الحجم للمواد الصلبة المؤدي إلى توليد كمية من الغاز (لثاني أكسيد الكربون).

$$P\Delta V = P(V_2 - V_1) = 1 (0.011 - 0.28) = 0.017$$

$$\text{Solid} = -0.017 \times 101.25 = -1.72 \text{ J.}$$

$$\Delta n_{\text{gas}} = 1$$

$$= 1 \times 8.31 \times 900 = 7.479 \text{ kJ}$$

إذا التغير في عدد المولات تحدث كمية كبيرة في التغير للضغط ($P\Delta V$) كما ذكر سابقاً. ثم

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV)$$

$$= 108.78 - 7.479$$

$$= 101.301 \text{ kJ}$$

مثال : في عملية تحول الماء إلى بخار عند 100°C وضغط جو واحد يتطلب 40 kJ من الحرارة . وإذا كان حجم واحد مول من الماء عند هذه الدرجة هو 0.02 لتر وحجم البخار عند هذه الدرجة من الحرارة 30.0 لتر . فما هو التغير في الإنثالبي والطاقة الداخلية لهذه العملية ؟

الحل —

$$\Delta H = q_p = 40.63 \text{ kJ}$$

$$P\Delta V = 1 (30 - 0.02) = 29.98 \text{ lit.atm}$$

$$= 29.98 \times 101.25 = 3035.5 \text{ J}$$

$$\text{and } dE = dH - PdV$$

$$= 40.63 - 3.036 = 37.594 \text{ kJ.}$$

مثال : حرارة التكثيف لبخار الماء عند ضغط جو واحد ودرجة حرارة 25°C كانت 57 16 kJ -، فما هي حرارة التفاعل عند نفس الدرجة

الحل —



وحيث أن التغير في المولات (التفاعلة والناجمة) هي

$$\Delta n = n_{\text{product}} - n_{\text{reactants}} = 0 - 3 = -3$$

(6) للديناميكا الحرارية

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H - \Delta nRT \\ &= -571.676 - (-3 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298) \\ &= -564.247 \text{ kJ.}\end{aligned}$$

السعة الحرارية :

الحرارة المتصة بواسطة النظام يمكن أن تؤدي إلى تغير فيزيائي أو كيميائي وأيضا ترفع حرارة النظام . فلو فرض أن كمية صغيرة من حرارة امتصت بواسطة نظام أو مادة ، فسوف يصاحبها زيادة في الحرارة dT ، بينما لا يحدث تغير آخر . إذا كمية الحرارة المطلوبة لرفع الحرارة للمادة لدرجة واحدة هي :

$$C = \frac{\delta q}{dT} \quad -1a$$

حيث C - ترمز للسعة الحرارية للمادة : وينص التعريف العام للسعة الحرارية بأنها كمية الحرارة المطلوبة لرفع الحرارة لمادة معلومة خلال درجة واحدة كيلفن (Kelvin) . وبالنسبة لواحد جرام لدرجة واحدة كيلفن تعرف بالحرارة النوعية ، وبالنسبة لواحد مول لدرجة واحدة كيلفن تعرف بالسعة الحرارية المولارية وحيث :

$$C = \frac{\delta q}{dT} \quad -1b$$

وحدات السعة الحرارية كما يلي $\text{mol}^{-1} (\text{J/K})$. السعة الحرارية المولارية هي حرارة خاصة للوزن الجزيئي ، والآن تستبدل قيمة dq بالمقدار $dE + PdV$ في المعادلة (1b) لتمطي السعة الحرارية المولارية.

$$C = \frac{dE + PdV}{dT} \quad -2$$

وعند ثبوت الحجم ($dV = 0$) فإن المعادلة تختصر إلى

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \quad -3$$

أي أن C_v مساوية لمعدل التغير في الطاقة الداخلية مع التغير في الحرارة عند ثبوت الحجم .

والمعادلة الأخيرة يمكن أن يعاد توزيعها كالتالي :

$$dE = C_v dT \quad -4$$

وعندما تتغير حالة النظام مع تغير الحرارة من $(T_1 \longrightarrow T_2)$ فالمعادلة (4) يمكن أن تصبح :

$$dE = C_v dT = C_v (T_2 - T_1) \quad -5$$

ولعدد مولات

$$dE = n C_v (T_2 - T_1)$$

$$\text{or} \quad \partial q_v = n C_v dT \quad -6$$

وعندما تمتص الحرارة إنمكاسها عند ثبوت الضغط P فإن المعادلة (2) يمكن كتابتها علي النحو التالي :

$$C_p = \left(\frac{dE}{dT} \right)_p + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad -7$$

والآن بتفاضل المعادلة $H = E + P_v$ مع الإتصال بالحرارة والضغط نحصل علي :-

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE}{dT} \right)_p + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad -8$$

إذا من المعادلة (7 ، 8) نحصل علي :

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad -9$$

وبالتالي فإن C_p مساوية لعدل التغير في الانتالبي مع مصاحبة الحرارة عند ثبوت الضغط . وعليه تكتب المعادلة (9) علي النحو عند ثبوت الضغط والانتالبي والحرارة دوال حالة .

$$dH = C_p dT \quad -10$$

وعندما يسخن النظام من $(T_1 \longrightarrow T_2)$ هذه المعادلة (10) يمكن أن تكتب كما يلي :

$$\int_1^2 dH = C_p = \int_{T_1}^{T_2} dT \quad -11$$

$$bH = n C_p dT = n C_p (T_2 - T_1) \quad -12$$

(6) الديناميكا الحرارية

والسمات الحرارية لكل من (C_v, C_p) المادة الصلبة والسائلة ثابتة ولكن بالنسبة للغازات مختلفة .

ويمكن اشتقاق العلاقة بين C_v, C_p بالنسبة لغاز مثالي علي النحو التالي :

العلاقة بين C_v, C_p

$$dH = H = E + P_v$$

وبتفاضل هذه العلاقة بمصاحبة الحرارة :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_p = C_v + \frac{d(RT)}{dT}$$

$$\frac{dH}{dT} = C_v + \frac{R(dT)}{dT}$$

$$C_p = C_v + R$$

-13

فعند ثبوت الحجم فإن المقدار $P\Delta V = \text{zero}$ فإن المعادلة $C_p = C_v$.

ولقد وجد أن السعة الحرارية عند ثبوت الضغط (C_p) وعند ثبوت الحجم (C_v) للغاز لا تتوقف علي نوع الغاز ولكنها تتوقف علي عدد الذرات في الجزيء الواحد . فجميع الغازات الاحادية ومنها الغازات الخاملة تساوي تقريبا 12.5 جول . علما بأن النسبة المثوية للغازات . ثنائية الجزيئية مثل الاكسوجين تقريبا تساوي 21 جول ، وهل كل بالنسبة لثلاثية الجزيئية 29 جول تقريبا . ويمكن القول أن جزيئات الغازات دائمة وفي حركة مستمرة ولا سيما بالنسبة للغازات الخاملة فإن لها حركة انتقال دائمة وهو ما يمثل ذلك بوجود طاقة حركية انتقالية . كذلك تلف الجزيئات حول مركز ثقلها كحركة دوران الأرض ، وبالتالي يوجد طاقة دورانية . وأما بالنسبة للذرات الموجودة في الجزيء ليست ساكنة ولكنها تتحرك في حركة اهتزازية وبالتالي لها طاقة اهتزازية ، ومن هنا يتبين ان السعة الحرارية الجزيئية لا تتوقف علي نوع الغاز وانما تتوقف علي عدد الذرات في الجزيء . وبذلك نلاحظ أن النسبة بين C_p/C_v للغازات أحادية الجزيئية (الهيليوم ، النيون ، الأرجون.....) تساوي 1.66 وبالنسبة للغازات ثنائية الجزيئية (الهيدروجين ، النيتروجين ، الاكسوجين ، الكلور) تساوي 1.4 وثلاثية الجزيئية (الأوزون ، ثاني اكسيد الكربون) تساوي 1.28 . علما بأن C_v للغازات الأحادية والثلاثية هي

12.46 ، 20.90 ، 29.26 جول علي الترتيب) بينما C_p علي التوالي تساوي 20.77 ، 29.21 ، 37.57 .

مثال : إحسب التغير في ΔE ، ΔH عند تسخين g 27.7 من الزينون Xe من 100°C وحتى 200°C .

الحل

$$= 27.7 \text{ g of Xe} = 0.21 \text{ mol.}$$

$$C_v = \frac{3}{2}R = 12.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_p = 12.47 + 8.31 = 20.78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta E = n C_v \Delta T$$

$$= 0.21 \times 12.47 (473 - 373) \text{ K}$$

$$= 261.85 \text{ J}$$

$$C_p = n C_p dT$$

$$= 0.2 \times 20.78 \times 100 \text{ k.}$$

$$= 436.80 \text{ J}$$

النتائج المتوقعة

الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

الكيمياء الحرارية : هو ذلك العلم الذي يدرس التغيرات الحرارية التي تصاحب التفاعلات الكيميائية ، وكذلك العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت ، وأيضا استخدامات حرارة التكوين في حساب حرارة التفاعل . وتعرف دراسة العلاقة بين الأنواع المختلفة من الطاقة مثل طاقة الوضع وطاقة الحركة والطاقة الكهربائية والطاقة الضوئية أو الطاقة الحرارية ، ولأن الطاقة الكيميائية يمكنها ان تتحول بالي طاقة حرارية أو طاقة صوتية أو طاقة كهربائية والعكس .



كما توضح الرموز (s), (g), أو (l) علي التركيب لكل من (صلب) ، (غاز) ، أو سائل . كما أن التفاعل الذي يصحبه انطلاق لكمية من الحرارة يسمى بتفاعل طارد للحرارة exothermic reaction . ويجب أن نكتب الإشارة لقيمة (ΔH) بالسالب كما هو مبين في المثال الأول . والتفاعل الذي يصحبه امتصاص حرارة يسمى بتفاعل ماص للحرارة endothermic reaction . كما أن إشارة مثل هذه التفاعلات تكتب بالموجب لقيمة (ΔH) وتعني القيمة (ΔH) التي تكتب علي يمين المعادلة التفسير في المحتوى الحراري لكل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عند ضغط ثابت وتستبدل (ΔH) اذا حدث التفاعل عد حجم ثابت .

وأنواع الحرارة الناتجة عن التفاعلات كثير منها الحرارة الناتجة عن حرارة الاحتراق ، حرارة التكوين ، حرارة الذوبان ، حرارة التعادل ، حرارة الهيدرجة ، حرارة التحول ، حرارة التبخر ، حرارة التماسي ، حرارة تكوين الأيونات في المحاليل .

العوامل التي تؤثر علي حرارة التفاعل :

1- حدوث التفاعل عند ضغط ثابت أو عند حجم ثابت :

وتظهر أهمية هذا العامل عند إجراء عملية التفاعل . فيجب أولا معرفة ما اذا كان هذا النظام يسري عند حجم ثابت ، وهذا يعني أن الحجم يظل ثابت . بمعنى أنه لا

يحدث شغل خارجي ضد الضغط هذا بالنسبة للغازات ، ولكن اذا ترك النظام ليمتدد اثناء التفاعل أي عن ضغط ثابت فإنه بذلك يتغير الحجم لينتج بذلك شغل ضد الضغط الخارجي ($P\Delta V$) ، وأما إذا كان النظام مواد صلبة أو مواد سائلة فإن التغير في الحجم يساوي الصفر تقريبا ولا ينتج شغل ميكانيكي .

2 - الحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة :

من المعلوم أن أي تغير طبيعي يصحبه امداد بالحرارة أو أن يصحبه انطلاق حرارة كما هو الحال في كثير من التفاعلات الكيميائية (التبخير ، الأنصهار ، الذوبان ، والتحول من حالة إلى حالة أخرى) وتوضح التفاعلات الآتية علي ذلك .



فمن الملاحظ ان حرارة التكوين في المعادلة الاولى لتكون بخار أقل منها من حالته وهو في صورة سائلة . لأنه في مثل هذه الحالة خرجت كمية من الحرارة كامنة عند تكثيف البخار إلى سائل (حرارة التكثيف).

3 - درجة الحرارة

تتغير قيم الحرارة النوعية بتغير درجة الحرارة وأيضا تتغير حالة التفاعل أي عند سريانها عند ضغط ثابت أو حجم ثابت ، وعند حساب قيمة الحرارة النوعية عند ضغط ثابت فإن الحجم سوف يمتد بالتسخين وبذلك لمعطي شغلا ميكانيكيا ضد الضغط الخارجي ، بمعنى أنه يستهلك جزءا من الحرارة لعمل هذا الشغل الناتج عند تمدد الحجم . ويلاحظ كما سبق أن $C_p > C_v$ في حساب التسخين بين C_p و C_v .

وعلى العموم سوف نعرض عدة مقارنات بين كل من C_p و C_v كما في الحالات الآتية :
الحالة الاولى :

كما سبق أن تعرضنا سابقا ان التغير في المواد الصلبة أو السائلة يمكنها إهمال التغير في الحجم واعتباره صفر تقريبا أي أن :

$$\Delta H = \Delta E , \quad C_p = C_v$$

وتكون حرارة التفاعل المقطرة عند ضغط ثابت تساوي حرارة التفاعل عند حجم ثابت . كما هو ملاحظ في التفاعلات وتكون فيه المواد المتفاعلة صلبة والمواد الناتجة صلبة أيضا . كما في عملية الاستبدال للمعادلة الآتية :



مثال : أحسب التغير في الطاقة الداخلية عند تحول واحد مول من الثلج إلى ماء عند درجة الانصهار العادية ، علما بأن
كثافة الثلج = 0.9179 جم/سم³
كثافة الماء = 0.9989 جم/سم³

The heat content of ice = 6010 joule / moles

الحلـ

التغير في الحجم لواحد مول من الثلج إلى الماء

$$\Delta V = V_{\text{liquid}} - V_{\text{solid}}$$

$$V_{H_2O} = 18.015 / 0.9998 = 18.0186$$

$$V_{\text{ice}} = 19.645$$

$$\Delta V = -1.6269 \text{ Cm}^3 / \text{mole} = -1.6269 \times 10^{-3} \text{ L/mole}$$

$$= -1.63 \times 10^{-6} \text{ M}^3 / \text{moles}$$

وبذلك يمكن حساب الشغل من القانون

$$w = P\Delta V$$

$$= 1 \times 101.325 \times -1.63 \times 10^{-6} = -1.65 \times 10^{-4} \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = 6010 + (0.1651) = 6010.1651 \text{ J/mole}$$

ومن الملاحظ أن التغير في الطاقة الداخلية يساوي تقريبا التغير في الانثالبي .
= 6010

ثانيا : بالنسبة للتفاعلات التي تحدث أثناء تفاعلها ظهور أو اختفاء غازات فإن التغير في الحجم يكون كبيرا وفي الحالة يكون الفرق بين كل من ΔH , ΔE واضح . فسن القانون العام للغازات .

$$PV = \Delta n RT$$

$$P\Delta V = \Delta n RT$$

حيث أن ΔV , Δn يعتبران التغير في عدد الجزيئات والحجم على التوالي . ويوضح القانون الأول للديناميكا الحرارية .

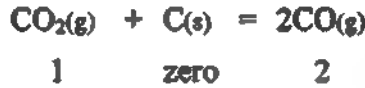
$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

(7) للكيمياء الحرارية

وبلاحظ ان التغير في عدد الجزيئات الغازية يمكن أن يمر بثلاث مراحل علي الصور الآتية :

النوع الأول

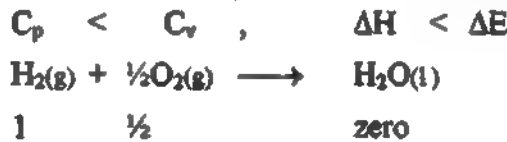
إذا كان التفاعل يكون مصحوبا بزيادة في عدد الجزيئات الغازية كما في التفاعل لتكوين أول اكسيد الكربون الناتج من تفاعل الكربون مع ثاني أكسيد الكربون .



وبذلك تكون $\Delta H > 0$ أي أن $C_p > C_v$.

النوع الثاني

إذا كان التفاعل يكون مصحوبا بنقص في عدد الجزيئات الغازية كما في تفاعل تكوين الماء من غاز الاكسجين وغاز الأيدروجين وعلي ذلك تكون Δn سالبة وعلي ذلك تكون

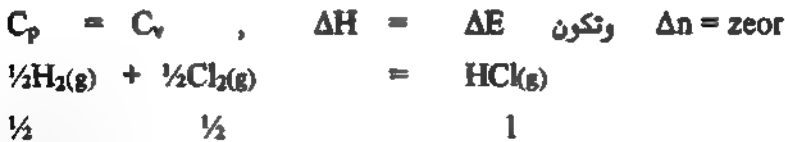


$$\Delta n = n_2 - n_1 = \text{zero} - 1.5 = -1.5$$

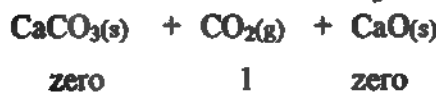
products - reactants

النوع الثالث

إذا كان عدد مولات المواد المتفاعلة مساوية لعدد المولات الناتج كما هو ملاحظ في تفاعل تكوين غاز كلوريد الأيدروجين من غازي الأيدروجين والكلور فإن :



مثال : [حسب (ΔE): لتحلل كربونات الكالسيوم عند درجة حرارة 1000°م وضغط واحد ، عملا بأن إنتالبي التحلل 176 ك جول / مول .



وباستخدام القانون الأول للديناميكا الحرارية

(7) الكيمياء الحرارية

$$\Delta H = \Delta E + nRT$$

$$176 = \Delta E + 1 \times 8.314 \times 10^{-3} (1000 + 273)$$

$$\Delta E = 176 - 10.583 = 165.417 \text{ kJ.}$$

ومن هنا يلاحظ أنه عند تحلل واحد مول من كربونات الكالسيوم عند درجة حرارة 1000°م وضغط جو عادي ، يمتص 176 كيلو جول . باستخدام منها في عملية التحلل 165.417 ك جول تضاف الي الطاقة الداخلي وأما القيمة الباقية وهي 10.583 ك جول قد تستغل في بذل شغل ميكانيكي لعملية التمدد .

2 - إحسب التغير في الطاقة الداخلية لواحد مول من الماء من الحالة السائلة الي حالة البخار . إذا كانت الحرارة الجزيئية للماء للتبخر عند درجة حرارة 25°م وضغط جو 44 ك جول .



$$\Delta H = \Delta E + nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298$$

$$44 = \Delta E + 2.4775$$

$$\Delta E = 41.522 \text{ kJ}$$

وكما هو ملاحظ ان قيمة الانثالبي 44 ك جول يستغل منها 41.59 ك جول يضاف الي الطاقة الداخلية والفرق يستخدم في بذل شغل ميكانيكي للتمدد .

مثال : عند احتراق واحد مول من النفتالين في مسعر مغلق عند درجة الحرارة 25°م انطلقت كمية من الحرارة مقدارها 5151.9 ك جول . احسب لولا حرارة النفتالين .



$$\Delta n = 10 - 12 = -2$$

$$\Delta H = \Delta E - 2 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \text{ K}$$

$$= -5151.9 - 4.955 = -5156.855 \text{ kJ.}$$

ويلاحظ أن $C_p > C_v$ أي أن الحرارة عند ضغط ثابت اكبر منها عند حجم ثابت .

$$\Delta H = \sum \Delta H - \sum \Delta H$$

products reactants

$$- 5156.865 = 10 \times (-394) \text{ CO}_2 + - 4 (-286) \text{ H}_2\text{O(l)}$$

$$- \Delta H^\circ (\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) \text{ formation})$$

$$\therefore \Delta H \text{ formation } (\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})) = 72.86 \text{ kJ.}$$

مثال : احسب الفرق بين حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت عند 27°C . إذا كانت حرارة الاحتراق عند ضغط ثابت هي $- 3224.45$ ك جول .

الحل —

$$\Delta H = - 3224.45 = \Delta E + (7 - 7\frac{1}{2}) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298$$

$$- 3224.45 = \Delta E - 1.2426$$

$$\Delta H = - 3223.20 \text{ kJ.}$$

وبلاحظ أن الحرارة المنبعثة عند ضغط ثابت أكبر من تلك المنبعثة عند حجم ثابت ومن الملاحظ من معادلة التفاعل عند ضغط ثابت أنه حدث نقص في الحجم وهذا يدل علي أن شغلا حدث علي النظام وهذا المقدار يساوي 1.2426 ك جول كما أن هذا المقدار يضاف الي التغير في الطاقة الداخلية ΔE ، ويحدث حينئذ انبعاث زيادة في الحرارة . وبلاحظ أن الفرق بين كل من ΔH و ΔE يعتمد أساسا علي حساب الفرق بين عدد المولات للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة .

مثال : إذا كانت حرارة احتراق الميثان عند حجم ثابت هي $- 884.54$ ك جول لكل جزئ جرام عند معدل الضغط ودرجة الحرارة . احسب قيمة الانثالبي لهذا التفاعل .

الحل —



$$\Delta E = - 884.54 \text{ kJ}$$

$$\Delta n = 1 - (2 + 1) = - 2$$

$$\Delta H = - 884.54 + (-2) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298$$

$$\therefore \Delta H = 889.495 \text{ kJ.}$$

فمن الملاحظ من المعادلات السابقة أن الاحتراق هو أي تفاعل كيميائي يصحبه انطلاق كمية من الطاقة في صورة حرارة . كما هو الحال عند احتراق غاز الميثان في جو من الأكسوجين لمعطي ثاني أكسيد الكربون والماء . كما هو مبين في المعادلة الآتية .



والاحتراق ماهو الا تأكسد سريع للمادة ، كما أن هناك أنواع أخرى من الاحتراق في عدم وجود الأكسوجين مثل الفوسفور والانتيمون يشتعلان في جو من الكلور مع خروج حرارة وضوء والنحاس يهترق في جو من بخار الكبريت . إذا الاحتراق ماهو الا تفاعل بين مادة ومادة أخرى إحداها ثابتة للتأكسد تسمى بالمادة المختزلة والآخر عامل ومؤكسد يعرف بالمادة المساعدة على الاحتراق مثل :



والأنواع المختلفة من الوقود التي تعطي حرارة عند احتراقها بالأكسوجين يمكن تقسيمها إلى عدة أنواع :

- النوع الأول : وقود صلب . كما هو الحال في الخشب والفحم وأنواعه المختلفة .
- النوع الثاني : وقود سائل . كما هو الحال في نواتج البترول
- النوع الثالث : وقود غازي . مثل غاز الاستصباح والغاز الطبيعي

طريقة حساب حجم الهواء اللازم في عمليات احتراق الوقود :

1 - عند احتراق كمية من وقود صلب . عند احتراق الخشب أو الفحم بأنواعه المختلفة احتراقا تاما في جو من الأكسوجين ومن المعلوم بأن الكربون الموجود يتحول إلى ثاني أكسيد الكربون وكما يتأكسد الأيدروجين إلى ماء ولنأخذ مثال للتوضيح :

مثال : عند احتراق واحد كجم من الفحم احتراقا تاما إذا علمت أنه يحتوي على 66% كربون ، 6% أيدروجين ، 16% أكسوجين ، احسب حجم الهواء اللازم . إذا أجريت عملية الاحتراق عند درجة 27°C .

الحل			
C	+	O ₂	→ CO ₂
1 gram		1 mole	1 mole
12 gram		22.4 lit	22.4 lit
H ₂	+	½O ₂	→ H ₂ O
1 gram		½ mole	1 mole
22.4 lit		11.2 lit	22.4 lit

من المعادلات السابقة يلاحظ أن واحد مكافئ جرام من الكربون 22.4 لتر من الأكسوجين ليعطي 22.4 لتر من الماء . وأن واحد 2 من الأيدروجين مع مول من الأكسوجين ليعطي 1 مول من الماء .
إذا :

$$\text{Wt. of Carbone} = \frac{66}{100} \times 1000 = 660 \text{ gm}$$

$$\text{Wt. of hydrogen} = \frac{6}{100} \times 1000 = 60 \text{ gm}$$

$$\text{Wt. of oxygen} = \frac{16}{100} \times 100 = 160 \text{ gm}$$

وبالتالي يمكن حساب الجرامات الجزيئية من الأكسوجين اللازمة لإحتراق الكربون والأيدروجين .

$$\text{mole of O}_2 \text{ to burn C} = \frac{660}{12} \times 1 \text{ mole} = 55 \text{ gm}$$

$$\text{mole of O}_2 \text{ to burn H}_2 = \frac{60}{2} \times \frac{1}{2} \text{ mole} = 15 \text{ gm}$$

عدد الجرامات الجزيئية من الأكسوجين بالمينة .

$$\text{mole of O}_2 \text{ in the sample} = \frac{160}{32} = 5 \text{ mole}$$

∴ الكمية اللازمة الفعلية : يجمع كمية الأكسوجين في عملية إحتراق الكربون والأيدروجين وي طرح القيمة الموجود في المينة .

$$\text{The amount of O}_2 \text{ required} = 55 + 15 - 5 = 65 \text{ moels}$$

$$\text{The amount of O}_2 \text{ required} = 65 \times 22.4 = 1462 \text{ lit}$$

من الملاحظ أن الهواء يحتوي علي $\frac{1}{5}$ من الأكسوجين

∴ يمكن حساب حجم الهواء الكلي

$$\text{The volume of air required} = 5 \times 1456 = 7280 \text{ lit}$$

ولحساب حجم الهواء عند 25°م.

$$\text{Volume of air at 25}^\circ\text{C} = 7280 \times \frac{298}{278} = 7946.67 \text{ lit.}$$

(7) الكيمياء الحرارية

مثال : في المثال السابق حسبت كمية الأكسجين بالمول وبالتالي يمكن حساب كمية الأكسجين بالكيلو جرام . ويمكن حساب كمية الهواء بالكيلو جرام كالتالي :

الحل —

$$\text{Wt. of O}_2 = 65 \times 32 = 2.080 \text{ k.g.}$$

ولما كان $\frac{1}{5}$ الهواء يحتوي على أكسجين ، وبذلك يمكن حساب كمية الهواء المطلوب لعملية الإحتراق .

$$\text{Wt. of air} = 2.080 \times 5 = 10.4 \text{ k.g.}$$

مثال : بناءً على ما سبق . أحسب نسبة كل من الكونات الغازية في المخلوط الغازي الجاف الناتج عن احتراق 1 كجم من الفحم ..

الحل —

كما هو مذكور سابقاً بأن نسبة الأكسجين في الجو $\frac{1}{5}$ الهواء الجوي فإن نسبة النيتروجين $\frac{4}{5}$ حجم الهواء الجوي ، ولا يدخل في الاعتبار حجم بخار الماء ، حيث أنه ذكر فقط الهواء الجاف .

$$\text{Wt. of N}_2 = 10.4 \times \frac{80}{100} = 8.32 \text{ k.g.}$$

ويكون بذلك حسابها إيجاد قيمة حجم النيتروجين من المسألة السابقة كما يلي :

$$\text{Wt. of N}_2 = 10.4 - 2.080 = 8.32 \text{ k.g.}$$

ولحساب وزن ثاني أكسيد الكربون نتبع الخطوات التالية :

each 12 g of C give us g of CO₂

$$\text{Wt. of CO}_2 = \frac{44 \times 660}{12} = 2.42 \text{ k.g.}$$

$$\% \text{ of N}_2 = \frac{8.32}{10.4} \times 100 = 77.46 \%$$

$$\% \text{ of CO}_2 = \frac{2.42}{10.4} \times 100 = 22.54 \%$$

حساب حجم الهواء اللازم لإحتراق كمية من بتروك سائل إحراقاً تاماً .

أولا : معرفة الكون الموجود في العينة ونكتب المعادلة المطلوبة كل علي حدة حتي يتم تقدير كمية الأكسوجين المستخدمة في عملية الإحتراق ثم تحسب كمية الهواء المستخدمة علي أساس أن حجم الأكسوجين $\frac{1}{5}$ حجم الهواء كما هو مبين في المثال التالي :

مثال : وقود سائل يحتوي علي 55% بالوزن هيبتان ، 45% بالوزن أوكتان . احسب حجم الهواء اللازم لعملية الإحتراق ..

الحلـ

Wt of heptane = 55 g and Wt of Octane = 45 g



Wt of O_2 at 27°C . to burn 55 g heptane and 45 g octane.

$$= \left(\frac{55}{100} \times 11 + \frac{45}{114} \times 12.5 \right) 2.4 \text{ Volume} \times \frac{300}{273}$$

$$= (6.05 + 4.634) (22.4 \times \frac{300}{273}) = 270.38$$

وإذا كان المستخدم في حجم الهواء بنسبة 20% زيادة .

$$\text{excess of CO}_2 = 1351.9 \times \frac{20}{100} = 270.38$$

$$\text{The actual air is used} = 270.38 + 1351.9 = 1622.28$$

ويمكن حساب حجم ثاني أكسيد الكربون المتكون عند 27°C

$$\text{Volume of CO}_2 = \left(\frac{55}{100} \times 7 + \frac{45}{114} \times 8 \right) 22.4 \times \frac{300}{270}$$

$$= (3.85 + 3.157) 22.4 \times \frac{300}{270} = 172.50$$

$$\text{Volume of N}_2 = 1622.28 \times \frac{800}{1000} = 1297.824$$

تعريفات أخرى للحرارة لبعض حالات ناتجة عن تفاعل كيميائي

1 - حرارة الذوبان : عند إذابة مادة في مذيب فإنه يصحبها تغيرات حرارية ولذلك يجب أن يؤخذ في الاعتبار حرارة ذوبان المواد المتفاعلة وكذلك حرارة نواتج التفاعل . وعلى ذلك يمكن تعريف حرارة الذوبان . بأنها الحرارة الممتصة أو الخارجة عند إذابة واحد جرام جزئ من مادة في كمية وفيرة من الماء . بحيث أنه لو قدرنا وحدث تخفيف لتلك المادة بالماء لا يحدث تغير حراري عند التخفيف .



والرمز (aq) يوضح أن المادة توجد علي هيئة محلول مائي وأن كمية الماء كبيرة جدا.

2 - حرارة التعادل : هي عبارة عن كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند تعادل جرام مكافئ من حمض مع جرام مكافئ من قاعدة في محلول مخفف : وهي تساوي تقريبا 13.7 سعر حراري عند تعادل حمض قوي مع قاعدة قوية ..



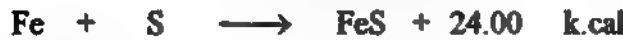
حيث ان التفاعل في الواقع يحدث طبقا لهذه المعادلة :



أي أنه يمكن اعتبارها حرارة التكوين الماء من أيون الهيدروكسيل وأيون الأيدروجين وتختلف هذه القيمة عند تعادل حمض ضعيف مع قاعدة قوية أو العكس ، ويميزي هذا الاختلاف الي انه قد يستهلك جزء من هذه الحرارة في عملية تفكك الحمض الضعيف او القاعدة الضعيفة .



3 - حرارة التكوين : هي عبارة عن كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند تكوين واحد جزئ من مركب مامن عناصره الأولية كما في الأمثلة الآتية :



وهذا يعني عند تكوين واحد مركب كبريتيد الحديدوز تنطلق كمية من الحرارة مقدارها 24 سعر حراري وبينما عند تكوين الأسيتيلين تمتص كمية من الطاقة مقدارها 53 سعر حراري .

4 - حرارة تكوين الرباط : هي كمية الحرارة اللازمة لتكوين رباط بين ذرتين مختلفتين او متساويتين ويمكن حسابها بالمثل التالي . في حساب تكوين الميثان ولحساب تكوين الميثان .

يتم إحتراق الميثان حرقا تاما وتحسب كمية الحرارة اللازمة للأحتراق وقد وجدت تساوي 214 سعر حراري . ثانيا ويتم حرق عناصر المكونات لجزئ الميثان وهما الكربون والأيدروجين وقد وجدت 98 سعرا حراريا ، 69 سعر حراريا هلي الترتيب . وحرارة تحويل الكربون الصلب الي ذرات 150 سعر حراري حجم ذرة وحرارة تحويل جزيئات الأيدروجين الي ذرات 51.500 ك سعر حراري جم ذرة .

ثالثا : يحسب حرارة التكوين كما يلي :



وبالتالي تكون التهمة



$$\therefore \text{Q} = 22 \text{ k.cal}$$

وبما أن الميثان يتكون من أربع أربعة من C-H فيكون نصيب كل رباط

$$\frac{378}{4} = 94.5 \text{ k.cal}$$

وبالنسبة للأسيتلين يمكن حسابه كالتالي : هلما بأن تكوينه من الكربون والأيدروجين (53.0) - إذا

$$= -53 + (2 \times 150) + 92 \times 51.5 = 350 \text{ k.cal}$$

وبالتالي نجد أن الاسيتلين



من المعلومات السابقة فإن قيمة C-H تساوي 94.5 سعرا حراريا . فيكون الناتج $189 = 2 \times 94.5$. فنطرح القيمة 189 من 350 فيكون المتبقي هو قيمة $\text{C} \equiv \text{C}$ وهي 161 سعر حراري .

قانون هيس للحصول الحراري الثابت :

كمية الحرارة المنطلقة او الممتصة في أي تفاعل تكون دائما ثابتة مهما اختلفت طرق التحضر . فمثلا يمكن تحضير كلوريد الأمونيوم من النشادر وغاز كلوريد الأيدروجين والماء. وكذلك يمكن تحضير ثاني اكسيد الكربون من الكربون والأكسوجين في خطوة واحدة أو عدة خطوات . ففي التفاعل (تحضير كلوريد الامونيوم) يتفاعل النشادر مع كلوريد الأيدروجين لتكوين كلوريد الأمونيوم وتنطلق كمية من الحرارة Q_1 .



يذاب غاز كلوريد الامونيوم في الماء وينتج كمية من الحرارة (Q_2) (حرارة ذوبان)



ويتضح أن كمية الحرارة الناتجة ($Q_1 + Q_2$) هي كمية الحرارة لتكوين محلول كلوريد الأمونيوم .

وفي الطريقة الثانية يذاب كلا من النشادر وكلوريد الأيدروجين في الماء . ثم يخلط كل من كلوريد الأيدروجين والنشادر المذاب في الماء ليمطي كمية من الحرارة وهي حرارة التفاعل وبالتالي تكون محملة المجموعة الحراري في الخطوة الثانية مساوية لمجموعة الحراري للخطوة الاولى ، أي أن كمية الحرارة ثابتة مهما اختلفت طرق تحضير المادة عند نفس الظروف .

أسئلة عن الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية

- 1 - تكلم عن الشغل المبذول أثناء تمدد غازي مكبس عند ثبوت الحرارة ؟
- 2 - اكتب عن :
 - أ - قانون هدم فناء الطاقة .
 - ب - الانثالبي عند ثبوت الضغط والحجم.
 - ج - العلاقة بين كل من C_v , C_p .
- 3 - ماهي العوامل التي تؤثر علي حرارة التفاعل .
- 4 - اذكر الأنواع المختلفة من الوقود التي تمنطي حرارة عند احتراقها في جو من الأكسوجين . ثم بين كيف يمكن حساب حجم الهواء اللازم في عمليات احتراق الوقود ؟
- 5 - اكتب نبذة عن :
 - أ - حرارة الذوبان
 - ب - حرارة التبادل
 - ج - حرارة التكوين
 - د - حرارة تكوين الرباط
 - هـ - قانون هيس للحصول الحراري الثابت :

الباب الثامن

التآكل Corrosion

من المعلوم أن التآكل ماهو إلا تلف تدريجي للفلزات أو تفسير كيميائي . بمعنى أن الفلز يتحول إلي أكسيد كما يظهر بوضوح في الحديد عندما يتحول الي اكسيد الحديد . وبلاحظ أن الفلز عندما يتحول الي اكسيد فإنه بالتالي يفقد بعض خواصه . مثل الطرق ، مقاومته وقابليته للسحب .

أنواع التآكل :

- 1 - تآكل بواسطة التعرية وهذا يظهر بوضوح بسبب تعريته أو تفتت سطح الفلز كما في نزع البوية من على سطح السيارات حيث يظهر تآكل في جسم السيارة .
- 2 - تآكل إجهادي وهذا ينتج عن جهد داخلي في الفلز وهو في الواقع ضغط واقع علي جزيئات الفلز .

3 - تآكل إصياثي وهو ناتج عن وجود الفلز في وسط إتلافي . والتآكل عموما الذي يحدث في مثل هذه الأوساط مثل الهواء الرطب ، وجوده في منطقة صناعية ، أوساط حمضية أو قاعدية . وعلى العموم قد يسكن التآكل عند الوصول الي منطقة لا يحدث بعدها عملية تآكل . كما في تآكل الرصاص في حمض النتريك . حيث يتكون اكسيد الفلز علي السطح فيمنع وصول الحمض الي سطح المعدن . وفي بعض الأحيان قد يحدث التآكل في الحمض ويصبح السطح هش مما يجعله أكثر عرضه للتآكل .

1 - مكافحة التآكل :

التآكل له أضرار جسيمة في الصناعة ممثلة للدولة أو لأصحاب الشركات . مثال ذلك تآكل القضبان الحديدية ، صهاريج المياه ، الغلايات ، هياكل السيارات وهذا بدوره يؤثر علي الاقتصاد القومي . لهذا نجد أن التآكل هو عدو الصناعة الأول للدول ولل فرد . ومن هنا نجد أن معظم الفلزات تتعرض للتآكل المستمر كما في خزانات المياه فوق أسطح المنازل ، مستودعات حفظ البترول . لذا نجد أن الإهتمام الاكبر لمكافحة التآكل . لأن تآكل المستودع ليس من الناحية الاقتصادية للمستودع نفسه بل أيضا تفتت جزيئات الفلز داخل البترول السائل مما يؤثر عليه من الناحية النوعية للبترول . ونتاج التآكل إنما

يرجع الي وجود مواد إتلافية قد تكون من التربة أو المياه الملحية أو الرطوبة أو المركبات الكبريتية ، وهذا ناتج من الشوائب التي توجد في المركبات البترولية . فمن المعلوم أن المركبات البترولية وهي في الصورة النقية ليس لها تأثير علي أسطح الفلز لأنها لا تتأين وبالتالي فهي رديئة التوصيل الكهربائي . كما أن البترول عند تركيزه يضاف بعض المواد الكيميائية وهي في حد ذاتها هي السبب الأول للتآكل . منها أحماض الكبريتيك ، الهيدروكلوريك ، الفلوروهدريك ، وثاني أكسيد الكبريت ، كذلك أيضا التآكل في البواخر العملاقة .

ولهذا نجد أن مكافحة التآكل من ذوي المصالح أمر بالغ الأهمية ، وبالتالي يكبد الحكومة أموالا طائلة . لذا نجد المختصون لا يألون جهدا في مكافحته والأعداد المستعيت من أجل الوصول الي أفضل الأساليب لمكافحة هذا الخطر .

أساس ميكانيكية التآكل :

من حيث المبدأ يوجد فرق بين الصدأ والتآكل . فالصدأ ينشأ من اتحاد الأكسوجين والفلز كما في حالة صدأ الحديد في وجود ظروف مناسبة . ولكن التآكل ماهو الا تفاعل أو تغير كيميائي في أقطاب الكاثود أو الأنود . وإن كان الاثنان ماهما الا عملية كيميائية . وتقع ميكانيكية التآكل في حالتين .

1 - تآكل كيميائي :

وهذا النوع من التآكل كما يحدث في محركات الاحتراق ، مواسير العادم ، أكسدة النحاس والفضة ، ويمكن ذكر حالات التآكل بواسطة التفاعلات الكيميائية الآتية .

أولا : اتحاد فلز مع لا فلز . كما في اتحاد الأكسوجين مع الحديد في وسط جاف .



ثانيا : اتحاد فلز مع لا فلز في وسط رطب كما في صدأ الحديد



ومن الواضح ان الحديد والفلواز لا يصدآن في الهواء الجاف عند درجات حرارة عادية . ومن الواضح ان هيدروكسيدات الحديد المتكون يتفكك الي أكسيد الفلز مع خروج الماء علي هيئة بخار .



(8) التآكل

ثالثا : تفاعل الحمض مع الفلز : كما يظهر في تطويع الفضة بتفاعلها مع مركبات كبريتيد الهيدروجين لمعطي كبريتيد الفضة في جو رطب .



رابعا : تفاعل بالإزاحة : إزاحة الأيدروجين من الماء المحتوي علي مواد عضوية مذابة .



وكثيرا ما يتحد الأكسجين في الماء مع الأيدروجين المنتشر لمعطي الماء كما في المعادلة الآتية :



ويمكن تفسير ذوبان الفلز علي النحو التالي .



ومن الملاحظ أن أيونات الهيدروكسيل تتفاعل مع أيونات الفلز مكونة بذلك صدأ الحديد .



خامسا : إحلال أيونات فلز بواسطة فلز آخر



سادسا : تأثير ثاني أكسيد الكربون المذاب في الماء (حمض الكربونيك) : كما هو مبين في المعادلة الآتية :

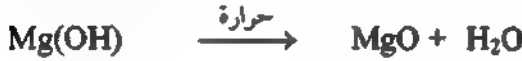
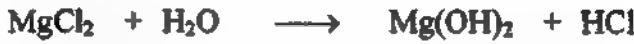


الخطوة (1) يتفاعل الحديد مع ثاني أكسيد الكربون لمعطي كربونات الحديدوز ثم يتفاعل الحديدوز مع الأكسجين الموجود في الماء خطوة (2) ليهبط هيدروكسيد الحديدك. ثم يبدأ المركب في الخطوة (2) يتكسر صدأ الحديد كما في الخطوة رقم (3).

سابعاً : التآكل الناتج من استعمال ماء الأمطار في الغلايات من المعلوم أن ماء الأمطار يحتوي علي بعض المركبات مثل الكبريتيك ، النشادر . حيث تتفاعل المياه مع أكاسيد الكبريت . كما أن المياه تحتوي علي بعض الأحيان علي كبريتات الكالسيوم أو كبريتات المغنسيوم الضارة . وقد يتفاعل كل منهما مع كلوريد الصوديوم كما في هذه المعادلة .



شكل (٧)



2 - التآكل الكهروكيميائي

كما في حالات خلايا الأقطاب وبه يتم تلف سطح الفلزات بناءً علي مرور تيار كهربائي من خلال محلول الكتروليت في منطقتين مختلفتين في التركيز ومتصل بينهما بقنطرة والمنطقة الأولى تحتوي علي الأنود والثانية علي الكاثود. وكما في تآكل الفولاذ في الجو الرطب وفي ماء البحر، في الأحماض، القلويات، في الأرض كما في تآكل عمود الكهرباء فإنه ينشأ خلايا جلفانية أو خلايا التركيز Concentration cell. ويرجع الي وجود نشأة تيارات كهربائية مسببة لهذا التآكل ويوجد أنواع كثيرة منها:

أولاً : خلايا كهروكيميائية Electrochemical cell وتنشأ عن :

1 - الاختلاف في أنواع الفلزات 2 - وجود شوائب في الفلز

3 - خدوش علي سطح الفلز 4 - اختلاف في رطوبة التربة

5 - اختلاف في تهوية التربة وكمية الأكسجين .

ثانياً : إزدواجات حرارية Thermocouples : اختلاف في درجات حرارة في مناطق مختلفة في الفلز نفسه .

ثالثاً : تيارات هوائية: وغالبا ما تنتج عن خطوط الضغط العالي الكهربائي أو خطوط الترام ، مراكز توليد الكهرباء . لذا يجب الاحتراس من هذا النوع من التآكل لشدة خطورته . لذلك يجب بحثها بشئ من التفصيل .

السلسلة الكهروكيميائية القياسية

Standard electrochemical series of the elements

وهذه السلسلة تحدد الجهد القطبي بمقارنته بجهد الأيدروجين الذي يعتبر مساويا

للمفر .

جدول (1) جهد الأقطاب مقاسه عند 20م

Elements	Standard E (Volts)	
Li -	- 3.045	1- شدة الاذابة
K -	- 2.924	2 - فلزات رخيصة
Ca -	- 2.87	3 - فلزات متوسطة
Na -	- 2.715	في خواصها
Mg -	- 2.34	4 - تستبدل
Al -	- 1.67	هيدروجين الحمض
Mn -	- 1.10	
Zn -	- 0.76	
Cr -	- 0.71	
Fe -	- 0.43	
Cd -	- 0.40	
Co -	- 0.28	
Ni -	- 0.25	
Sn -	- 0.14	
Pb(II) -	- 0.13	
H ±	+ 0.0	
Pb(1) +	+ 0.13	
Bi +	+ 0.23	
Cn +	+ 0.34	1 - ضعيفة الاذابة
Ag +	+ 0.80	2 - خالية
Hg +	+ 0.86	
Pt +	+ 1.20	3 - خاملة او ضعيفة
Au +	+ 1.70	

ففي الجدول (1) سوف نورد قيم

الجهد القطبي لبعض الفلزات وهذا

الجدول يدل علي النشاطية الكيميائية

للفلزات . كما هو ملاحظ أن الفلزات

التي تقع أعلى الأيدروجين أشد

نشاطية وأعلى من الفلزات التي تقع

أسفل منطقة الصفر للأيدروجين .

وعموما فإن الفلز الأعلى في السلسلة

يحل محل الفلز الذي يليه مباشرة في

أماحاه . والفلز الذي يقع في أعلى

السلسلة . يحل مع الأيدروجين في

الحمض أما الفلزات التي تقع أسفل

عنصر الأيدروجين فلا تستطيع

الإحلال.

ما تقدم نجد أن الفلزات النقية

والسبائك الوحيدة السطح (الطور)

تقاوم الصدأ جيدا . أما السبائك التي تتكون من عدة أطوار مختلفة فإنها تملك جهودا

مختلفة . لذا تمثل كمود كهربي ولهذا فهي سهلة التآكل . وأيضا نجد الفلز منخفض

الجهد يكون مصعدا ويتآكل أما الفلز الأعلى في الجهد لا يتآكل لقيامه بدوره مهبطا مثال

ذلك .

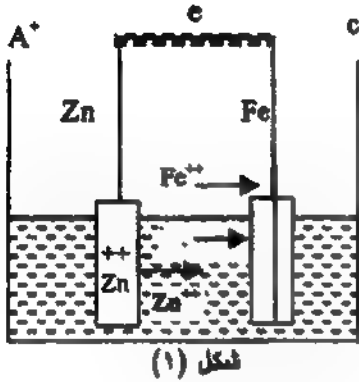
الحديد مع الزنك كما في طلاء الحديد بالزنك . يذوب في الالكتروليت في حين لا

يتآكل أما القصدير فيصبح المهبط ولا يتآكل .

Galvanic Cell

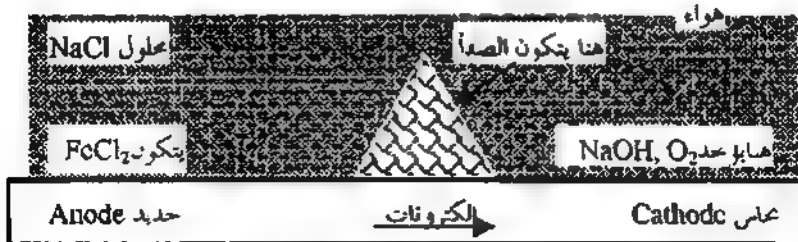
الخلية الجلفانية

تتكون الخلية من قطبين مختلفين ومغموسين في محلول الكتروليتي . ويعتبر القطب ذي القوة المحركة الكهربائية الأعلى هو المصعد (الأنود) وعليه تتم عملية الأكسدة



Anodic Oxidation وفي المقابل يوضع الكاثود (المهبط) ويتم عليه عملية الاختزال Cathodic reduction كما هو مبين بالشكل (1) . وتنفصل أيونات الزنك وتترسب أيونات الحديد (المحلول) على القطب (C⁻) وتحرر الإلكترونات في الدائرة الخارجية متجهة نحو المهبط وعليه تقوم الإلكترونات بتعادل الشحنات الموجبة على الأيونات الاتية من المحلول الموجودة على المهبط .

والخلية الجلفانية تحول القدرة الناشئة عن التفاعل الكيميائي إلى قدرة كهربية . ولذا أن نلاحظ أيضا لو أن جسم معين مكون من جزئين أحدهما من الحديد والآخر من النحاس ومغموس في محلول من كلوريد الصوديوم . فنجد أن التآكل يسير من الحديد (المصعد) إلى النحاس (المهبط) . (كتجربة عملية) . ونجد أن الناتج في الوسط السائل يوجد هيدروكسيد الحديدوز الذي يرتبط أيضا بالأكسجين ليعطي صدأ الحديد الأصفر شكل (2).



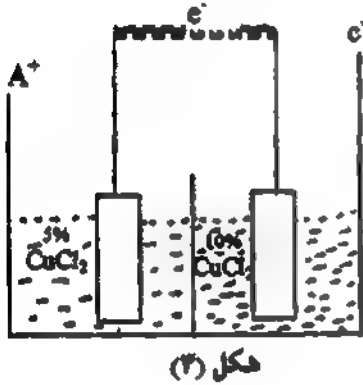
شكل (٢)

(8) التآكل

ومثال ذلك من هذا النوع من التآكل هياكل السيارات فالهيكل المؤلف من الفولاذ يقوم مقام المصعد بينما يكون النحاس الاصفر (المهبط) . لذا نجد أن سرعة التآكل الجلفاني تعتمد علي المساحات النسبية للفلز (المهبط) والمصعد وتتناسب طرديا مع قيمة الكسر أي مساحة المهبط / مساحة المصعد . أي أن منطقة مصعدية صغيرة نسبيا تتآكل بسرعة أكبر من منطقة كبيرة نسبيا .

ويمكن تفسير سبب التآكل السريع للبراشيم (البنط) الفولاذية المستعملة لفصل القطع النحاسية ففي هذه الحالة تتلف مثل هذه البراشيم بسرعة بينما في كثير من الأحيان إهمال التآكل الحاصل للصفائح الفولاذية باستعمال براشيم من النحاس .

خلية التركيز :



تتكون خلية التركيز من قطبين من نوع واحد مغموسين في محلولين مختلفي التركيز . والقطب الموجب في هذه الحالة هو القطب الموجود في التركيز الأقل (Anode) .

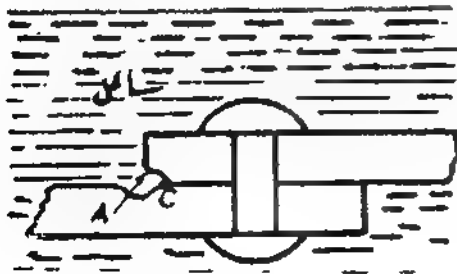
وتسهر الالكترونات من المصعد الي المهبط من خلال سلك التوصيل الخارجي للدائرة وبذلك يتآكل المصعد ويظل المهبط كما هو علي المكس من الخلية الجلفانية .

أنواع خلايا التركيز :

1 - خلايا الأيونات الفلزية Metal ion cells - 2 خلايا الأكسجين Oxygen Cells

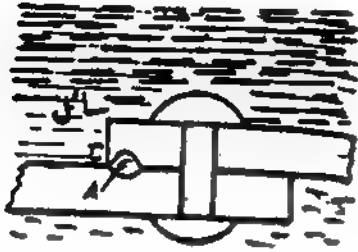
1 - خلايا الأيونات الفلزية

يمثل الشكل (4) خلية تركيز لأيونات فلز حيث يكون التآكل من المنطقة المتصلة بواسطة البراشيم . فكلما اقتربنا من منطقة البراشيم الذي يربط الصفحتين يتدرج الفراغ الفاصل بين الصفحتين . وفي المنطقة البعيدة



شكل (4)

عن البراشيم حيث يكون السائل في حركة دائمة فيكون تركيز الأيونات منخفض نسبياً . كما هو مبين عند النقطة (A) وعند النقطة (C) يكون أيون الفلز مرتفع .

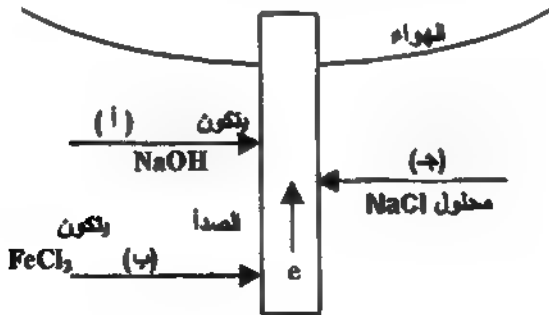


شكل (5)

وفي الشكل (5) تكون النقطة الداخلية (A) تركيز الأكسوجين عاليها أي أن تركيز الفلز في الفتحة (C) مرتفع وعند (A) منخفض أي أن السائل يبقى راكداً وعليه تكون النقطة (A) مصعداً بالنسبة للنقطة (C) الداخلية .

2 - خلايا تركيز الأكسوجين :

في هذا النوع بالذات يجب أن نركز على أهمية وهي أن النقطة ذات الأكسوجين منخفض التركيز مصعداً بينما يصبح الأعلى في التركيز المهبط . ويمكن إجراء تجربة على هذا النوع من الخلايا . وذلك بتعليق صفيحة من الفولاذ في وعاء به ماء . سنلاحظ بعد فترة من الزمن أن التآكل يكون أكثر وسريع في المنطقة السفلي عن المنطقة الأعلى . والسبب في ذلك يرجع إلى أن الأكسوجين يتحرك على سطح الماء وينتشر نحو الأسفل ونجد أن الأكسوجين عند مقدمة الفولاذ أعلى في التركيز من المنطقة السفلي ولهذا السبب فإن عملية التآكل تكون أقل من المنطقة الأعلى . كما هو مبين في هذا الشكل (6) .



شكل (6)

في هذا الشكل تكون المنطقة (أ) حيث الهواء بسهولة مهبطاً (الأكسوجين الأكثر) والمنطقة (ب) الأعماق في المحلول (الأكسوجين أقل) وعند النقطة (ج) يتلاقى (أ) و (ب)

فيتكون غشاء من $\text{Fe}(\text{OH})_2$ أي ينشأ إختلاف في التركيز وتظهر الإصابة عالية عند المنطقة (ج) .

Passivation

الخواص الخاملة للفلزات

لو نظرنا في السلسلة الكهروكيميائية ووضع العناصر بهذا التسلسل وأن هذا التسلسل لم يوضع ولهد فكرة ولكن روي أن طبيعة سطح الفلز له تأثير كبير علي ميل الفلز للتآكل . فإذا تفاعل وسط التآكل مع الفلز ليشكل فيما بعد طبقة متماسكة علي سطح الفلز بحيث تمنع استمرار تآكل الفلز يمكن أن نقول أن الفلز أصبح في حالة حاملة (هديم التآكل) وعليه تفهر في وضع الفلز في السلسلة . وتوجد نظريات لشرح الخواص الخاملة للفلزات وسوف نسوق منها .

Film theory

1 - نظرية الطبقة الحامية

وفيها يمكن القول بأن عملية الخمول قد تحدث بسبب تكوين طبقة غير مسامية واقية علي سطح الفلز وغالبا ما تكون هذه الطبقة اكسيدية مثل NO , Cr_2O_3 , PbO .

Electron configuration theory

2 - نظرية التركيب الالكتروني

وهذه النظرية تعتمد أساسا علي توزيع الالكترونات في المدارات الخارجية للفلز . ويلاحظ أن العناصر أو الفلزات التي دائما ما تتصف بالخاملة تكون دائما في المجموعات الانتقالية من الجدول الدوري مثل الكروم ، النيكل ، الكوبلت ، الحديد ، الموليبيدوم أي تحتوي علي مدارات داخلية فرعية وغير كاملة أي هناك مستويات من المدارات غير كاملة وسوف نشرح بعض من هذه الأمثلة لتفسير ذلك .

Aluminium

عنصر الالومونيوم

بالرغم من أن الالومنيوم يقع في سلسلة الكهروكيميائية في مجموعة العناصر العليا ويعتبر من الفلزات القوية الفعالة أي أن لا يتآكل تحت تأثير العوامل الجوية العادية وبالسهولة التي يتآكل بها الحديد مثلا بهذه السرعة التي يتآكل بها الأخير . فعنصر الالومونيوم يكون غشاء (طبقة) متماسكة بما تساوي 1×10^{-3} سم من اكسيد الالومونيوم وهذه الطبقة تحمي الفلز من التآكل . أما في حالة الحديد فإننا نلاحظ تكوين طبقة ولكن ليست متماسكة ولذلك فإنها غير قادرة علي حماية الفلز من التآكل .

Iron**عنصر الحديد**

بناءا علي ما سبق فإن فلز الحديد يكون طبقة هشة ويذوب في الأحماض المخففة وتحت ظروف عادية . إلا أن بعض المواد المؤكسدة القوية مثل حمض النتريك المركز تكسبه مناعة .

Lead**عنصر الرصاص**

يعتبر الرصاص من العناصر الذي يكون اكاسيد تحميه من عملية التآكل ففي حمض الكبريتيك حيث يشكل طبقة رقيقة وكثيفة ومتعاسكة من كبريتات الرصاص تكسبه هذه الخاصية الخاملية (Passivation) وتحميه من استمرار التآكل ونلاحظ أن الرصاص هو العنصر الوحيد الذي يستعمل في أقطاب البطاريات في السيارات وكذلك في مواسير الصرف الصحي في المنازل .

Chrome**عنصر الكروم**

كما هو الحال في عنصر الالومونيوم فإن الكروم يأخذ نفس التأثير حيث يغطي الكروم بطبقة واقية من اكاسيد وفير مرئية للعين المجردة وتجعله عديم التآكل تجاه الأحماض وخلافه . ولذلك يؤخذ الكروم كثير في السبائك حيث يشكل خلطة شبة قوية ونسبة معينة بالنسبة للفلز الآخر علي الأقل $\frac{1}{2}$ الفلز الآخر كما في حالات كروم - حديد، كروم - نيكل . مثل هذه السبيكة تقاوم التآكل حيث تشكل طبقة واقية للفلز الآخر .

الطرق الوقائية :

من التجارب التي أجريت لمعرفة التآكل وميكانيكيته أمكننا التوصل الي عدة طرق لتجنب أو منع عملية التآكل .

وهذه الطرق المستخدمة لتجنب التآكل هي :

- 1 - عمل سبائك لزيادة مقاومة الفلز .
- 2 - يغطي الفلز بمادة أخرى ذات مقاومة شديدة التآكل وقد تكون هذه المادة مكونة من فلز أو مادة عضوية .

والفلزات عموما تنقسم الي قسمين بالنسبة لمقاومتها للتآكل في درجة حرارة وتركيز معين .

1 - فلزات ثمينة . منها الذهب ، الفضة ، البلاتين وهذه المعادن مقاومة للتآكل

2 - فلزات رخيصة وأيضاً تنقسم الى قسمين :

أ - فلزات تقاوم التآكل ومنها الألومنيوم ، الكروم ، الرصاص .

ب - فلزات لا تقاوم التآكل ومنها الحديد .

وعموماً أن يؤخذ في الاعتبار عدة أمور وهي أخذ الفلز وكيفية تشكيله . فمثلاً هل يعقل أن يؤخذ قطعة من الألومنيوم في تشكيل ساعة . أو قطعة من الحديد في بناء موتور سيارة ولكي نقاوم عملية التآكل بأخذ الطرق الآتية .

1 - طلاءات عضوية Organic Coating

2 - طلاءات لاعضوية Inorganic Coating

3 - طلاءات فلزية Metallic Coating

أولاً : الطلاءات العضوية

وتشمل عدة أمور طلاء بالهوية Paints ، طلاءات بالراتنج Resins ، الورنيش Varnishes . وهناك أنواع أخرى لمنع التآكل باستخدام الشحوم ، القطران .

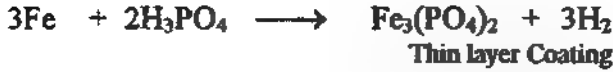
ويجب أن نأخذ في الاعتبار أن مثل هذه الطلاءات لا تقاوم الحرارة بمعنى يمكن أن تحترق أو علي الأقل تتشقق بفعل العوامل الجوية . إلا أنه في بعض الأحيان وباستمرار التجارب توصل الكيميائيون الى تركيبة معينة من الدهان عند الاحتراق المباشر تحترق عند السطح فقط ثم ينتفخ السطح تاركاً مسافة من بقية الطبقة الواقية للسطح لمنع استمرار عملية الاحتراق للفلز . الا أنه يوجد قبل عملية الطلاء أن يبطن الفلز أولاً بمادة لاصقة ودائماً من أكاسيد الفلزات كما في أكسيد الرصاص الأحمر أو كرومات الرصاص أو كرومات التوتيا . ومن المعروف بعد جفاف هذه الدهانات تكون لها قشرة (Scale) وليست سميكة بحيث تمنع الغازات الى السطح الفلز أي لو تركت بمفردها لا يمنع الفلز من التآكل. مما يدل الأخذ ان يطلي السطح بمادة أخرى عضوية مانعة لمروور مواد التأكد الي سطح الفلز أي لو تركت بمفردها . لا يمنع الفلز من التآكل . مما يدل الأخذ ان يطلي السطح بمادة أخرى عضوية مانعة لمروور مواد التأكد الي سطح الفلز .

Inorganic Paints

ثانياً : طلاءات لاعضوية

وتشمل هذه الطلاءات علي المواد الخزفية ، كما في أدوات المطبخ الثلاثيات الفسالات وهذه الأنواع تتحمل الحرارة الا أنها سريعة الكسر بالطرق . وهذه الطبقة عبارة

عن طبقة من الفوسفات تغطي علي الحديد وذلك بغمس القطعة المراد تغطيتها عند درجة حرارة 100°م .



وتجري هذه العملية أولا بتفاعل حمض الفوسفوريك مع الحديد فيكون علي السطح فوسفات الحديد وتوضع ثانيا كمية من الفوسفات زائدة فنحصل علي طبقة شديدة الالتصاق ولا تذوب في الماء .

وفي معامل التكرير تستخدم المواد اللدنة ومحطات حفر آبار البترول البحرية وهذه اللدائن المعروفة تحت اسم Epoxy polyimide وقد تستخدم طبقة من مادة Epoxy phenolic علي مادة سليكات الزنك وأولا وقبل كل شئ المنفردة لسطح الفلز .
أما في الأفران : أولا تستخدم طبقة من سليكات الزنك ثم طبقة اخري من سليكات الالومونيوم .

ثالثا : طلاءات فلزية

هذه الطريقة تستخدم لاعطاء الفلز مواصفات خاصة . كما يوجد نوعان من أنواع الوقاية وهما :

Cathodic Protection

1 - وقاية مهبطية

وفيه يكون جهد فلز التغطية أعلى من جهد الفلز الأساسي . ويجب أن تكون التغطية كثيفة لمنع حدوث الخدش ، إذ أن الفلز الأساسي يكون مصحدا في الأقطاب الجلفانية وعندئذ يتآكل ومن هذا النوع من التغطية للحديد والفولاذ ، الرصاص ، النحاس ، النيكل .

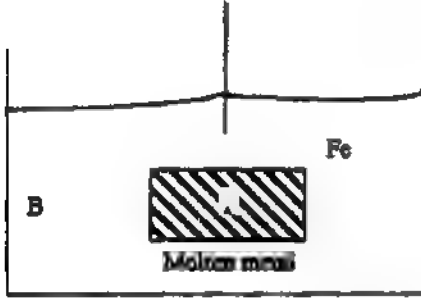
Anodic Protection

2 - وقاية مصعدية

وفيه يكون جهد فلز التغطية أقل من جهد الفلز الأساسي . وفيه يقوم الفلز الأساسي بدور المهبط بينما جهد الفلز التغطية يقوم بدور المصعد ويتآكل ومن هذا النوع من التغطية المصعدية القصدير ، الالومونيوم ، الكالسيوم ، البوتاسيوم .
والطرق المستخدمة في الصناعة هي :

(8) التآكل

- 1 - طريقة الغمر بالمادة المنصهرة **Dipping** ، ومنها الطلاء بالتوتيا - القصدير ، ويلاحظ استعمال فلز أقل نشاطية من الحديد مثلا لطلاؤه وحفظه من التآكل .
- 2 - طريقة الانتشار **Diffusion Methode** توضع القطعة في مسحوق المادة ويسخن ويمكن استعمال الألومنيوم ، القصدير ، الكروم .



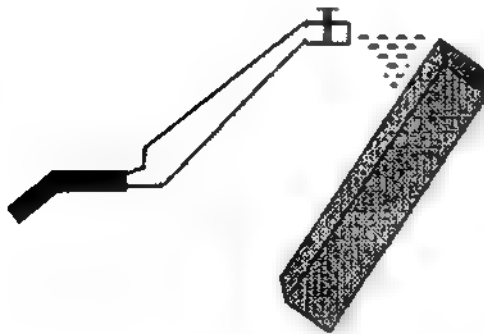
شكل (8) : طريقة الطلاء بواسطة الغمس
B - القصدير ، الفضة ، الزنك

- 3 - طريقة التغطية السطحية بواسطة بخار الفلز **Plating by vapour of metal**

تستخدم بعض المواد مثل التنجستين ، النيكل ، الكروم وقد تستعمل سواد عند تفككها تعطي بخار الفلز نفسه كما هو عند تفكك المركب



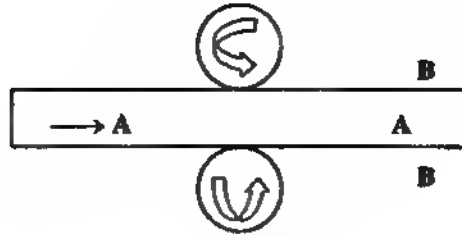
- 4 - طريقة رش الفلز **Spraying** وفيه يصهر الفلز ثم يرش علي هيئة ذرات ناعمة (سائبة) علي السطح الفلز المراد وقابته من التآكل . وهذه الطريقة الي حد ما غير وقائية بالقدر الكافي حيث يكون السطح مسامي .



شكل (9) الطلاء بواسطة الرش

5 - طريقة التغطية الآلية Mechanical plating

وفيها يغطي الفلز (A) بشريحة من الفلز (B) مثل النيكل ، النحاس أو الذهب وبهذه الطريقة تعتبر متينة ويعتبر واقيا جيدا للفلز (A) (سرفلة) .



شكل (10)

وهذه الطريقة تستخدم في الفلزات المطلوب تغطيتها علي هيئة شرائح أو أسياخ فقط .
 6 - طريقة كهربية **Electro plating** ويستخدم في هذه الطريقة حمام اليكترولتي به أحد أملاح الفلز من النيكل ، الكروم ، النحاس ، الرصاص ، الكاديوم (الرسب به) ويعلق الفلز المطلوب تغطيته في وسط الحمام وهذه طريقة جيدة أفضل من الطرق السابقة . حيث هذه الطريقة تستخدم لجميع الأغراض . حيث الطريقة (4) لا يسمح فيها إلا للإسباخ فقط . هذه الطريقة تستخدم للمعادن المشكلة . ولكن اذا حدث خدش لسطح المعدن فإنه يحدث تآكل ناتج عن تغير سطح الفلز وسرعان ما يبدأ تفاعل الخلايا الجلفانية . حيث أن الفلز يشكل المصعد (التوتها - القصدين) في معظم الأوساط الالكترولية .

7 - طريقة الطلاء بالموانع : وهذه الطريقة يستخدم فيها المواد العضوية حيث تشكل طبقة رقيقة من المواد العضوية علي سطح الفلز وتعرف هذه المواد بالمواد الوقاية أو المركبات المشتقة من النشادر . وهذه الطريقة تمتاز بطول جزيئاتها وتولد شحنات ساكنة تساعد علي وقاية الحديد من التآكل .

وعلي مستوى الدولة وخصوصا الأنابيب التي تدفن داخل الأرض ولكي نتمكن من رعايتها يجب أولا من إعداد دراسة شاملة عن الأرض أو نوعية التربة . لذا يجب معرفة الآتي :

- 1 - تحليل التربة ومعرفة مكوناتها وما تحويه التربة من معادن .
- 2 - معرفة منسوب إرتفاع الماء داخل باطن الأرض (رطوبة الأرض) .
- 3 - غزارة الأمطار .
- 4 - عمل سويشقات لتصريف المياه .

- 5 - الاستفادة من الشبكات السابقة حتي يمكننا تلافي مستقبلا علمية التآكل .
- 6 - يجب معرفة طمر الانابيب تحت الأرض . بمعنى أن تكون الانابيب في مستوي أفقي واحد أو على الأقل في المنطقة لا تكون مقوسة كما يجب البعد عن المناطق الجيرية أو تعالج هذه المنطقة نسبيا قبل عملية الطمر أو البعد عن المناطق التي بها أحجار أو قطع أخشاب . كما يجب البعد عن ردم الأنابيب مباشرة بالتراب بل يجب ان تعالج الانابيب بمواد هازلة قبل عملية الردم .

وفي حالة طمر الأنابيب تحت الأرض بدون طلاء فإنه يجب في هذه الحالة عمل بطاريات لمولدات كهربائية أو أن تجعل كلها مساعد وحقيقة القول سحب أي شحنات تتكون علي الأنابيب .

ولحماية هذه الأنابيب يجب إتباع مراعاة الاتية -

- 1 - تنظيف الانابيب جيدا بفرشاه أو على الأقل بالصنفرة .
- 2 - الدهان أولا بطبقة أولية وتسمى Primer مثل السلكون .
- 3 - يغطي بطبقة من الأسفلت .
- 4 - لف الأنابيب بقماش مقطرن أو قطن زجاجي لمنع الرطوبة .
- 5 - غلاف خارجي آخر من الأمانت

ومن أمثلة حماية الغلايات (السخانات المنزلية) يملق قضيب من المغنسيوم داخل الغلاية فيصبح جدار الغلاية المهبط بينما يقوم القضيب بدور الأنود . ويمر في هذه الدائرة بتيار كهربى ضعيف حيث يشكل ماء الغلاية اليكتروليت .

فإذا تم التآكل بسبب ماء فإن هذه القضبان هي تتآكل ، بينما يبقى حائط الغلاية محميا من التآكل . وكذلك أيضا هياكل السفن ، يستخدم قضيب من المغنسيوم لحماية المروحة والدفة .

الوقاية بتكييف الهواء والماء Air and water conditioning

يمكن تقليل نشاط التآكل بتكييف كل من الماء والهواء اللامسين لسطوح الفلزات .. بمعنى اذا وضعت الأجهزة في مكان مغلق وتمت عمل وقاية الأجهزة بعمل تهوية أو إزالة الرطوبة من الهواء داخل المعادن يصبح بالامكان المحافظة علي الأجهزة لمدة طويلة دون أن يؤثر فيها التآكل حيث أن الهواء الجاف في درجات الحرارة العالية من الحرارة لا

يسبب التآكل لكثير من الفلزات العادية . كما نلاحظ وجود بعض مواد في أكياس للمحافظة علي الجهاز .

أما تكييف الماء فيتم بتهويته Ventillation . وذلك بإزالة الغازات الذائبة فيه وخاصة الأكسجين وثاني أكسيد الكربون وثاني كبريتيد الهيدروجين . وتتم هذه العملية بإمرار تيار من الهواء مع التسخين أو إمرار تيار ساخن .

اشكال التآكل :

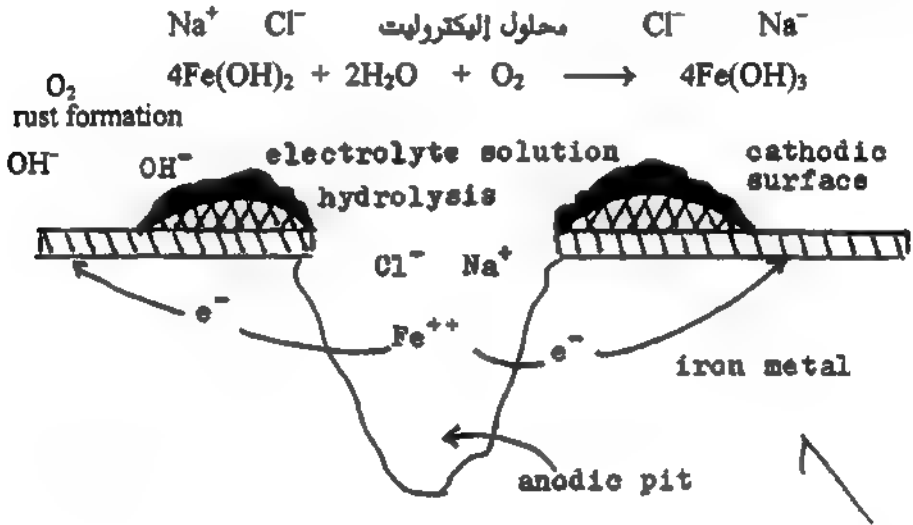
توجد عدة أنواع مختلفة من أشكال التآكل يمكن ملاحظتها بالعين المجردة علي أسطح المعادن أو السبائك ، لذا يجب علي المهتمين لثل هذه الظواهر دراستها والتصدي لها حتي يتسنى لهم تفادي هذه الأخطار لهذه الآفة التي تكبد الدولة أموالا طائلة اقتصاديا وحتى علي مستوي الفرد . مثل خزانات المياه وخزانات البترول ، خزانات المياه علي أسطح المنازل لما لها من أضرار بالغة علي صحة الإنسان . وهذا النوع من التآكل لا يحدث الا علي سطح فلز متجانس او سبيكة ذات تركيبة واحدة للمسح (فلزات نقية لا توجد فيها شوائب ، متكونة من انصهار مواد صلبة او مركبات كيميائية) .

ثانيا : تآكل علي هيئة ثقب غائرة في داخل سطح الفلز . وهذا النوع يلاحظ كأنه ثقب ويمكن أن يلاحظ في أماكن متفرقة من السطح معتمدا علي نوع الفلز وعلي مكانه في السلسلة الكهروكيميائية . كما أن هذا النوع يلاحظ في بعض السبائك كثيرة الطور ليست متجانسة مثل سبائك الالومنيوم ، النحاس ، النيكل ، وعموما هذا النوع من التآكل (الثقب) معتمدا علي نوع المعنصر الموجود . ويحدث هذا النوع عند كشط أو إزالة الجزء المغطى من السطح في أماكن متفرقة .

لذا يجب علي كل مهتم في هذا المجال في الصناعة ، استخدام فلز ذو نشاط خامل أو أقل فعالية ، فمثلا لحفظ الحديد يجب اتخاذ فلز آخر لحفظه من التأكسد كما يستخدم القصدير في مثل هذه الظروف . وعموما تكون عملية التغطية مفيدة إلا اذا كان القصدير مغطي بطبقة واقية وغير مثقبة (بها ثقب) ، وإلا فإن الحديد في هذه الحالة هو المعنصر النشط ويحدث فيه التآكل والتلف . فلو حدث خدش نافذ لسطح الحديد فيجب مباشرة قصرة هذا الجزء سريعا وإلا حدث التآكل الموضعي . وكأنها خلايا صغيرة تسبب

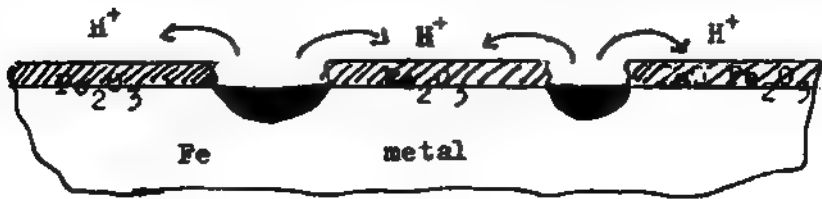
(8) التآكل

التلف في الحديد تلقائيا مع اختلاف الوسط . وأيضا نلاحظ مثل هذا النوع عند رش السيارات بالطلاءات حيث انه لا بد من كشط الصاج جهدا حتي نصل الي المعدن نفسه والا ولو كان صدأ موجود وتمت عملية الطلاء فبعد مرور زمن بسيط يحدث التآكل مرة أخرى حيث توجد بؤرة لخلية صغيرة تؤدي الي زيادة في التآكل . كما أن كشط البويسة (الطلاء) يؤدي الي اختلاف الوسط . مما يؤدي الي الصدأ (التآكل) . والشكل التوضيحي لعملية التآكل للسطح كما يلي شكل (1) . يلاحظ من الشكل وجود اختلاف في السطح مما يؤدي الي ظروف مناخية لتكوين أعمدة كهربية صغيرة .

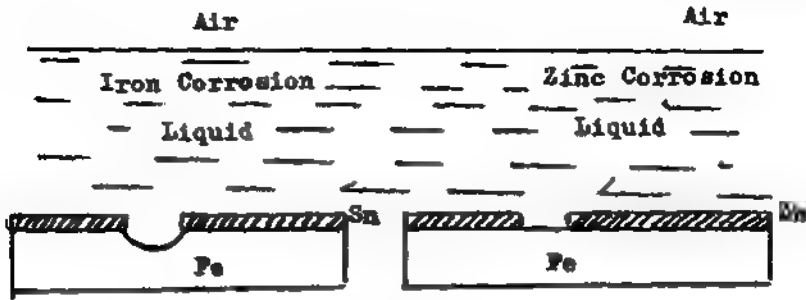


شكل (1)

هذا النوع من التآكل وكما هو واضح من الشكل عبارة عن تكوين خلايا جلفانية . كما يلاحظ فيها ان الشوائب تشكل المصد بالنسبة للفلز المهيبط .



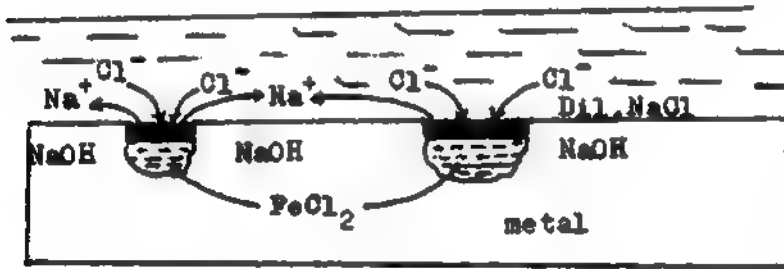
شكل (2)



شكل (٣)

E.M.F. Zn 0.75 , iron 0.40 , Sn 0.1

فالمنطقة الكبريتية هي الأنود ويصبح الحديد هو الكاثود (شكل 2) وبالنسبة لشكل (3) نجد الجهود الأساسية الزنك هو المعدل للحديد المهبط ، والحديد المعدل للتصدير المهبط .



اما خلايا التركيز الناتجة عن هذا التآكل ، فيكون حدوثها بسبب خدش في سطح الفلز أو خطأ في سطح الفلز ناتج عن عملية التصفين وعموما تكون كلها خلايا تركيز الاكسوجين ، حيث يقل تركيز الاكسوجين في قاع هذه الأخطاء السطحية ، وعلي العموم عملية نقص الاكسوجين يساعد علي عدم تكوين مادة الاكسيد المانعة التي توقف عملية التآكل ، ولذلك نجد أن التآكل يزداد للداخل وتتسع الحفرة .

Intergranular Corrosion

التآكل داخل الحبيبات

وهذا النوع من التآكل له خطورته ، حيث ينتشر التآكل للداخل ولا يسبب أي شئ ملموس علي سطح الفلز ، مما يحدث في النهاية تصدع للفلز وانكساره وتهشيمه . وهذا

النوع من التآكل علي حدود بللورات الفلز ويحدث التهشيم تحت أي جهود ميكانيكية علي الفلز .

وهذا النوع من التآكل ربما يحدث عن الاختلاف في التراكيب المتواجدة بين حدود الحبيبات او البللورات مما يؤدي الي قمل خلايا جلفانية حيث السطح هو المصعد (الحدود بين البللورات) وداخل المراكز للحبيبات (المهبط) ويكون جهد أعلى وهو المصاب اما السطح (جهد أقل) . ويلاحظ هذا أيضا في الفولاذ (تهكل - كروم) وكما هو معلوم أنه مقاوم للصدأ ولكنه يتعرض للتآكل بعد لحامه ، او معالجة حرارية عليه غير سليمة . وعندما نقوم بلحام نهكل كروم ، فعندما يسخن الي 600 - 900°م نستطيع ان نلاحظ علي طرفي خيط اللحام ثلاث مناطق .

أولا : المنطقة الملاصقة : مباشرة للحام لا يوجد فيها أي مشاكل لأن درجة الحرارة المرتفعة ولا تمنائي من أي تآكل ، وهذا يرجع الي عدم إتصال الكريد للفلز من حبيبات الفلز .

ثانيا : منطقة متوسطة : هذه المنطقة درجة هذه المنطقة بين 500 - 700°م ، وهي المنطقة التي تمنائي التآكل . وهذه المنطقة التي ينفصل فيها الكروم علي هيئة كريد الكروم بين حبيبات السبيكة (Cr Cu) .

ثالثا : المنطقة الغائبة (البعيدة) : وهذه المنطقة بعيدة عن الاصابة حيث يشكل ترسيب كريد الكروم علي حدود المنطقة الوسطية وبالتالي سوف يحدث إختلاف في التركيب بين مراكز الحبيبات وجوانبها وبالتالي ينشأ وجود خلايا محلية تؤدي الي التآكل ثم يؤدي الي تشقق الفلز وتفتته .

ولتجنب مثل هذه الأخطار الناجمة عن اللحام في المستودعات الفولاذية وخصوصا مستودعات البترول . يجب اتخاذ مثل هذه الخطوات .

1 - التسخين أعلي من 1100°م والتبريد المفاجئ وذلك بالماء .

2 - تقليل نسبة الكربون في السبيكة ، علما بأن زيادة الكربون يؤدي الي زيادة في شدة الصلابة وعموما نسبة الكربون تتراوح بين 0.06% ، 0.12% علما بأن الانخفاض يصل الي 0.02% .

3 - إضافة فلزات أخرى تكون محبة للكربون أكثر من الكروم مثل عنصر الفانديوم، التيتانيوم (Ti) ولقد وجد أن السبيكة المكونة من 63% كروم ، 27% نيكل ، 10% موليبيديوم تعطي نتائج جيدة وتستخدم في الأفران والمستودعات البترولية . كما يحدث تآكل أيضا في سبيكة الزنك - نحاس ، حيث يتآكل الزنك تارك النحاس على أنه كتلة مسامية ، وهذا النوع أيضا عبارة عن خلايا صغيرة بين قطبي الزنك والنحاس حيث الزنك الأنود والنحاس الكاثود وهي خلايا جلفانية ، ويمكن تجنب مثل هذا التآكل وذلك بإضافة بعض الفلزات الأخرى مثل الزرنيخ ، الفوسفور ، وذلك بنسبة لا تتعدى 0.05% (70% نحاس ، 30% زنك) . كما يوجد العديد من التآكل كما في السبائك التالية :

نحاس - الألومونيوم " Dealuminification "

نحاس - نيكل " إزالة النيكل " Denikelification "

وفي أي الحالات عملية التآكل تحدث في المعدن الأكبر في قيمة الجهد . أو الأعلى في السلسلة الكهروكيميائية .

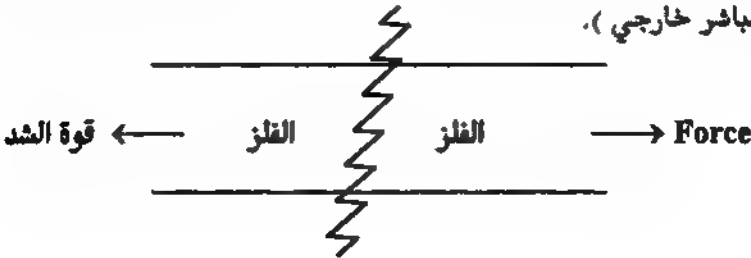
كما أن حدوث التآكل الناتجة عن سريان السوائل أو السرعات المضطربة أو أي تغير بطرأ في مجري السائل يؤدي إلى حدوث فجوات في مجري السائل . وهذه الفجوات تنشأ من وجود فقاعات بخارية فوق سطح الفلز وانفجارها المفاجئ تحدث قشط الأغشية الواقية للسطح ، ويتعرض الفلز بعد ذلك إلى التآكل . وربما وجود هذه الفقاعات لتؤدي إلى تسير في الوسط منطقة عليها سائل منطقة أخرى اكسوجينية محملة بالبخار ، والتي بدورها تؤدي إلى اختلاف في التركيز . وهناك عدة أمور ربما يمكن اعتبارها لعملية التآكل الحادثة. إما وجود رمال أو شوائب في السائل تصدم في بعض الأحيان بسطح الفلز فتتشم الطبقة الواقية أو تشقق وتعمل في السطح نتوءات ، التي بدورها تؤدي إلى تآكل بعض المناطق وتجعله عرضة للتآكل . كما أن الأجسام الصلبة مثل المراوح عند دورنها بسرعة عالية لترتطم بأجسام صلبة وحتى ولو كانت صغيرة فإنها تؤدي إلى خدوش في السطح الواقية للفلز مما يجعله عرضة للتآكل .

كما يوجد تآكل آخر ناتج عن الإصابة المباشرة الكيميائية وذلك لتعرض الفلز لدرجة حرارة عالية حيث يؤدي الارتفاع في درجة الحرارة إلى إضعاف مقاومة الفلز للتآكل ثم يزيد من تآكله . كما لوحظ أن عنصر الكروم لركسب الحديد مقاومة عالية في درجة الحرارة العالية . حيث أن الكروم يكون غشاء أو غطاء من أكسيد الكروم . وعلي العموم

أفضل السبائك التي صنعت للآن هي المكونة من عنصر الكروم والتيتانيوم مع إضافة فلز الموليبيديوم ، والتي تستخدم في الصناعات بكثرة في أنابيب الأفران والصمامات في معال البترول والتي توجد في درجات حرارة عالية .

وعلى العموم جميع أنواع البخار (بخار الماء) أبخرة الغازات النتروجينية ، الكبريتية لها ميل قوي لتآكل الفلزات في درجات الحرارة العالية . ويلاحظ مثل هذا التآكل في منطقة المصانع وذلك ناتج عن الأبخرة المتصاعدة . ولقد لوحظ أن المواد البترولية الرديئة تحتوي على عنصر الفانديوم فعند احتراقها تنتج أكسيد الفانديوم (V_2O_5) . وهذا المركب الأكسدي المتكون وجودة يؤدي إلى إضعاف السبكة المكونة من الكروم - حديد ، وعند إضافة فلز التيتانيوم بنسب مختلفة إلى السبكة السابقة تزيد من مقاومة السبكة ضد التلف ، وكذلك تؤدي إلى مقاومة أكسيد الكبريت الناتج عن الاحتراق .

كما يوجد تآكل ناتج عن الإجهاد . تأثير الشد ، وهذا النوع من الإلتلاف عندما يوجد الفلز في وسط إلتافي مصحوبا في الوقت نفسه تحت تأثير جهد . وهذا الجهد ناتج أيضا حالة صنع الفلز وفي هذه الحالة صناعته تكون رديئة حيث بعد فترة وجيزة تبدأ عملية التلف في هذه المنطقة المضغوطة بالإجهاد (حتى مثل هذه العملية للمتخصصين في صناعة الزجاج عن تصنيعه وإمراره تحت الأشعة فوق بنفسجية يلاحظ إلتلاف في أسطح الزجاج حيث يوجد منطقة شبه مظلمة وأخرى صافية ، فالمنطقة الأولى يوجد ضغط بين البللورات فعند درجة حرارة الغرفة وبعد فترة زمنية بسيطة يحدث تشقق لهذه المنطقة وبالتالي يوضع الزجاج في الفرن مرة أخرى عند درجة حرارة عالية لمدة ساعات ربما 3 ساعات ثم يترك الفرن يبرد وبالتالي يتوزع الإجهاد على كل القنينة المصنعة فتدوم طويلا). هذه المعلومة اتخذت للشبه فقط بينها وبين صناعة الفلزات حيث يكون إجهاد في منطقة أعلى من الأخرى . ويلاحظ إن الإضافة تنتشر عموديا على خط الجهد (إذا كان فيه إجهاد مباشر خارجي) .



أسئلة على التآكل

- 1 - اكتب نبذة عن :
أنواع التآكل ، مكافحته وما أساس ميكانيكية التآكل
- 2 - اذكر بالتفصيل الأنواع المختلفة عن التآكل الكهروكيميائي . ثم أذكر الفرق بين الخلية الجلفانية والخلية التركيبية ثم اشرح التآكل الحادث في كلا النوعين مستعينا بالرسم.
- 3 - أذكر الأنواع المختلفة في خلايا التركيز ثم اشرح كيف يتم التآكل في كل نوع تفصيليا مبينا بالرسم .
- 4 - تكلم عن الخواص الخاميلية للفلزات ، وما هي النظريات التي تشرح هذه الخواص مستعينا بالأمثلة .
- 5 - أذكر الطرق المستخدمة للوقاية من التآكل . ثم اشرح بالتفصيل أربعة منها .
- 6 - تكلم باختصار عن أنواع أو أشكال التآكل مستعينا بالرسم في كل حالة .

المباني التاسع

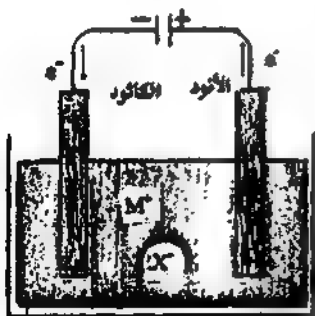
الكيمياء الكهربائية Electrochemistry

وجدت محاليل كل من الأحماض والقواعد والأملاح المنصهرة أنها تختلف في سلوكها من الموصلات المعدنية عندما يمر تيار كهربائي خلالها . حيث يتم مرور التيار الكهربائي في الموصلات المعدنية مثل (النحاس والفضة) بناءً على تحرك الإلكترونات في المعدن بدون تغير في الشكل الكيميائي . بينما يمر التيار الكهربائي خلال محاليل (الأحماض أو القواعد أو الأملاح أو الأملاح المنصهرة) يصاحبها تغير مصاحب للتغير الكيميائي عند الأقطاب . ومن المعلوم أن المواد الموجودة في الأملاح أو الأملاح المنصهرة والتي لها القدرة على التوصيل الكهربائي تعرف بالمحلول الأليكتروليتي أو الموصلات الأليكتروليتيّة أو الموصلة للتيار الكهربائي . والموضوع في هذا الفرع الذي يتناول العلاقة بين التغير الكيميائي والتيار الكهربائي يعرف بالكيمياء الكهربائية (Electrochemistry) .

Electrolysis

التحليل الكهربائي

يمكننا أن نفسر آلية المحلول الأليكتروليتي الذي يوصل التيار الكهربائي على هذه الصورة ، فإنه يجب أن يكون لدينا خلية كهربية كما في الشكل (1) تحتوي على محلول الأليكتروليتي بالإضافة إلى قطبين من الهالوجين الخامل ومغموسين في المحلول ومتصلان بدائرة خارجية ببطارية لكي يمكن أن تعود الشحنة الكهربية إلى بدايتها . فالقطب (C) متصل بالطرف السالب بالبطارية حيث الأليكترونات بواسطة تدخل المحلول وتحدث عملية إختزال ويسمى بالقطب الكاثود . والقطب (A) متصل بالطرف الموجب من البطارية وعنده تتحرر الأليكترونات تاركه المحلول



شكل (1)

لنعود إلى البطارية عملية أكسدة ويسمى بالقطب الأنود . وطبقاً لنظرية أرهينوس للتفكك الأليكتروليتي (الموصل الأليكتروليتي) الذي يجب أن يحتوي الأيونات (+) كاتيون (-) الأنون والتي تكون في حركة مستمرة وحرة . والأيون الموجب يمكن أن يكون معدن

أو أيون هيدروجين ، بينما الأيون السالب يمكن أن يكون أيون هالوجين أو أيون هيدروكسيل . وعند غلق الدائرة سوف يمر التيار خلال المحلول . والكاثيونات تميل أن تتحرك تجاه الكاثود وعنده تحدث عملية التبادل تاركه المعدن أو الأيدروجين عند سطح الكاثود (عمليات اختزال).

وفي المقابل الأنيونات التي تتحرك في الاتجاه العكسي الي الانود . وعند هذا القطب تتحرك الالكترونات تاركة المواد فاقدة الشحنة والتي تظهر علي هيئة هالوجينات حرة أو علي هيئة اكسوجين (عمليات اكسدة).

وبوضح التفاعل الذي يحدث عند الأقطاب كما في الصورة الآتية :



والتفاعلات السابق ذكرها تسمى تفاعلات نصفية حيث غالبا ما تحدث عند الأقطاب والتفاعل لكل الخلية ربما يمكن كتابته بإضافة التفاعل عند الكاثود الي التفاعل الحادث عند الأنود . ولوزن التفاعل نضرب التفاعل (I) في 2



هذا التحرك لكل من الأنيونات والكاثيونات تجاه القطب الباحث مع مصاحبة شحنات كيميائية في محلول الكتروليتي تحت تأثير مجال كهربائي مناسب يسمى بالتوصيل الالكتروليتي أو التحليل الكهربائي (electrolytic conductance or electrolysis) .

التحليل الكهربائي لمصهور Electrolysis of Molten NaCl/NaCl

في الشكل السابق (1) المحلول الالكتروليتي يحتوي علي أيونات Cl^- , Na^+ متحررة بحيث يمكن ان تنتقل ، وكما هو معلوم بأن عملية الإختزال تتم عند القطب الأيمن (الكاثود) وأثناء عملية التحليل الكهربائي يختزل Na^+ ويكون Na - فلز أي يحدث تفاعل نصفي عند الكاثود حيث الكاثود (القطب الباحث عن الكاثيونات) ليكتسب الكترون واحد ليكون ذرة واحدة متعادلة . كما في المعادلة الآتية :

(9) الكيمياء الكهربائية



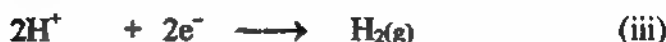
وعند الأنود (التقطب الباحث عن الأنيونات) تحدث عملية أكسدة والذي يمكن أكسدته فإن (Cl^-) يحرق الكترون إلى الأنود وتكون ذرة كلور متعادلة ، وتتحد ذرتان كلور لتكوين جزئ ثنائي الذرة (Cl_2) وتخرج علي هيئة غاز وهذه العملية تعرف بنفس تفاعل خاص بالأنود كما يلي :



ونلاحظ هنا في التفاعلين استخدام طاقة كهربائية لكي نحول كل من (Cl^-) , (Na^+) عند الأقطاب الكاثود والأنود علي التوالي إلى Na , Cl_2 : وبجمع المعادلتين يجب أن يؤخذ في الاعتبار كتابة كلمة تحليل كهربائي لكي نعلم أن مثل هذا التفاعل قد استخدم فيه تيار كهربائي



ولكن إذا كان المحلول المصهور لكلوريد الصوديوم يحتوي علي ماء بمعنى محلول من كلوريد الصوديوم المائي فإننا نلاحظ خروج غاز الأيدروجين عند الكاثود وخروج غاز الكلور عند التقطب الأنود . كيف يمكن تفسير هذه الظاهرة . نعلم أن الماء يتفكك بنسبة ضئيلة جدا $(K_w = 1 \times 10^{-14})$. وعلى العموم فإن المحلول يحتوي علي أيونات كل من OH^- , H^+ , الناتجة من تفكك الماء ، فإما أن تتأكسد إلى (O_2) , (H^+) عن طريق إزاحة الكترونات أو يحدث إختزال لتغطي (H_2) , (OH^-) عن طريق إضافة الكترونات . وهذه التفاعلات التي يمكن أن تحدث هي :

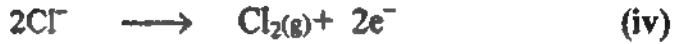


وعلى العموم فإن مثل التفاعلات الثلاث ليس من السهل التنبؤ بها ، وعموماً فإن غاز الأيدروجين وليس الصوديوم الغازي يتكون أثناء التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد المائي . وفي هذا المحلول لا يكون تركيز (H^+) كبيراً لكي يكفي لجعل المعادلة رقم (iii)

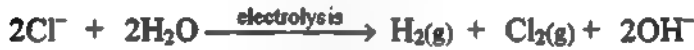
(9) الكيمياء الكهربائية

مؤكدة كتغير نهائي . ولذلك فإن التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم المائى فإن المعادلة رقم (ii) هو الحادث وهو الذى يحدث دائما بالنسبة لتفاعل الكاثود .

وفى أثناء عملية التحليل الكهربى فإن (OH^-) المتكون يعتمد عن الكاثود ليصل إلى الأنود وتحرك أيونات الصوديوم داخل الخلية لكي تبقى على التبادل الكهربى . وعند الأنود يكونان هذا التفاعلان ممكنين وهما :



وبالنسبة لتصادم الكلور (iv) هو الحادث . وكلما نقص أيون الكوريد حول الأنود فإن (Cl^-) سوف يهاجر داخل المنطقة ، (Na^+) يتحرك إلى الخارج ومجمل التفاعلات التى تحدث لمحلول كلوريد الصوديوم هي :

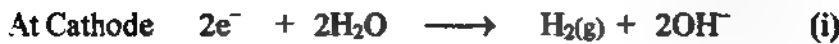


وكما هو مبين من التفاعل الكلى فإنه أثناء التحليل الكهربى يتكون جزئى الأيدروجين وجزئى الكلور ، ومن هنا تنقص درجة تركيز الكلوريد (Cl^-) وتزداد درجة تركيز أيون الهيدروكسيل الذى بدوره يتفاعل مع أيون الصوديوم مكونا هيدروكسيد الصوديوم وحقيقة عند انتاج غاز الكلور من التحليل الكهربى نلاحظ تكون هيدروكسيد الصوديوم الصلب كمنتج ثانوى داخل الخلية .

التحليل الكهربى لمحلول مائى لكبريتات الصوديوم

Electrolysis of Aqueous Sodium Sulphate

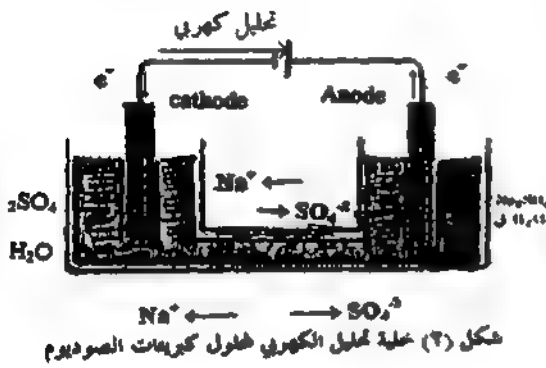
من الملاحظ تكون غاز الأيدروجين عند الكاثود ، الأكسجين عند الأنود وهما نواتج التحليل الكهربى لكبريتات الصوديوم المائى ، والتفاعلات الحادثة هي :



(9) الكيمياء الكهربائية

يمكن الاستدلال علي هذا التفاعل لو وضعنا قطرات من محلول عباد الشمس عند البداية يظهر اللون بنفسجي ، نظرا لوجود أيونات كل من (Na^+) , SO_4^{2-} في وجود ماء . وعند اجراء عملية التحليل فإن عباد الشمس (محلول) يصبح أزرق أي أن المحلول أصبح يعمل الي القاعدية عند الكاثود ، وفي غرفة الأنود يكتسب محلول عباس الشمس لون أحمر مما يدل علي أن المحلول أصبح حمضيا .

ومجمل التفاعل الكلي يضرب (I) في 2 وإضافته الي التفاعل (ii)



كما هو واضح من المعادلة

رقم (iii) نواتج كل من OH^- و H^+ والسبب الوحيد في أن مثل التفاعل لا يحدث وهو أن (H^+) يوجد في حجرة الأنود ، (OH^-) في حجرة الكاثود . والدلالة علي ذلك لو ضيقنا كل من عند الكاثود الي الأنود لا

يحدث تعادل لتكوين جزئ ماء ولكن يرجع لون عباد الشمس الي اللون البنفسجي مما يدل علي وجود كبريتات الصوديوم . وبإضافة تفاعل التفاعل (iv).



الي تفاعل الخلية ككل فإنه يعطي محملة التفاعل



وفي النهاية نلاحظ تركيز كبريتات الصوديوم حيث أن جزئ الماء في نهاية الأمر هو المختفي من الخلية ، وعموما يمكن القول ما فائدة وجود كبريتات الصوديوم مادامت موجودة في أول التحليل وفي آخره ؟ والأجابة علي ذلك فإن نوعا ما من مركب اليكترولتي مذاب في الماء يجب أن يكون موجودا . وفي كلا الحالات السابقة فإن الأقطاب من البلاطين خاملة التفاعل ولكن وجود أقطاب أخرى مثل النحاس أو الزنك فإنها تدخل في التفاعل (عملية الطلاءات) طلاء نحاس علي الكاثود . أي أنها تتآكل كما ذكر سابقا في باب التآكل .

قانون أوم ووحدات الكهرباء Ohm's Law & Electrical Units

المحاليل الأليكتروليتيّة مثل الموصلات الفلزية تطيع قانون أوم . ما عدا عندما نطبق فولت عال أو يستخدم تيار عال . وطبقا لهذا القانون التيار (I) المار خلال الموصل يعطي بهذه العلاقة

$$I = E / R \quad -1$$

حيث (E) تمثل القوة الدافعة الكهربائية أي تمثل فرق الجهد بين طرفي الموصل و (R) مقاومة الموصل .

في أنظمة القياس العالمية فإن وحدات التيار ، الجهد ، المقاومة علي التوالي بالأمبير ، الفولت والأوم . ونعبر عن الأمبير "قوة التيار المتغير الذي يمر خلال محلول من نترات الفضة والذي يرسب 0.001118 جم من الفضة في واحد ثانية . والأوم نعبر عنه (مقاومة عمود من الزئبق 1.063 متر طول ومقطع عرضي لميزن قيمة قدرها 14.4521×10^{-3} كيلو جرام عند درجة حرارة صفر مئوي . ومن الوحدتين السابقتين وقانون أوم يمكن تعريف الفولت بأنه فرق الجهد المطلوب لمرحان تيار قدره واحد أمبير خلال مقاومة قدرها واحد أوم .

واعتمادا علي أنظمة القياس العالمية (SI - System) وحدات كمية الكهرباء بالكولوم والكولوم "كمية الكهرباء" عندما يمر تيار قدره واحد أمبير لكل واحد ثانية. إذا كمية الكهرباء (Q) تعطي بهذه العلاقة

$$Q = It \quad -2$$

حيث (I) تمثل التيار بالأمبير ، (t) تمثل الزمن بالثانية . ووحدة أخرى لكمية الكهرباء حيث نستخدم في الحسابات الفاراداي . والفاراداي يساوي 96,490 كولوم .

قانونا فاراداي للتحليل

نواتج تكسير أو ترسيب المواد من التحليل الكهربائي والتي تظهر عند الأقطاب علي هيئة فلز مترسب أو علي هيئة خروج غازات . فلقد استطاع ميشيل فاراداي 1930 أنه يوجد العلاقة بين كمية المادة التي تتكون تحت التغير الكيمائي عند كل قطب خلال التحليل الكهربائي وكمية التيار الكهربائي التي تمر خلال خلية التحليل . ويمكن تلخيص ذلك في قانونين عرفا فيما بعد بقانونا فاراداي .

القانون الأول :

تناسب كمية المادة الداخلة في حدوث أي تفاعل عن الأقطاب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول .

القانون الثاني :

كمية المادة المترسبة أو المتحللة خلال التحليل بواسطة نفس كمية الكهرباء تناسب مباشرة مع أوزانها المكافئة .

ويمكن تفسير القانونين . من القانون الأول . لو أن w وزن المادة المترسبة بواسطة مرور تيار شدته واحد أمبير في الثانية . فيمكن التعبير عن القانون الأول بالعلاقة الآتية :

$$w \propto It \text{ or } w = Z I t \quad -3$$

حيث أن (Z) ثابت ويعرف بالمكافئ الكيميائي الكهربائي عندما $I = 1$ واحد أمبير و $t = 1$ ثانية إذا :

$$w = Z \quad -4$$

أي أن كمية المادة المترسبة أو المذابة عند مرور تيار واحد أمبير خلال محلولها لكل ثانية تساوي المكافئ الكهربائي . حيث أن مكافئ الكيمياء الكهربائي للفضة والنحاس تساوي 0.001118 و 0.0003294 على التوالي ويعرف كمية المادة المترسبة والمكافئ الكهربائي يمكن حساب كمية الكهرباء التي تمر خلال المحلول .

وتبعا للقانون الثاني : كمية الكهرباء بالكولوم تحتاج لترسيب 1 جم مكافئ من المادة ويمكن حسابها كما يلي :

$$Cu = \frac{31.77}{0.0003294} = 96.448 \text{ C mole}^{-1}$$

$$Ag = \frac{107.87}{0.0001118} = 96.448 \text{ C mole}^{-1}$$

مثال : كم عدد جرامات الكلور التي يمكن أن تنتج عن طريق التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم عند تيار قدره 10 أمبير لمدة 5 دقائق .

$$3000 = 60 \times 5 \times 10 \text{ كولوم}$$

وتفاعل نصف الخلية للكلور هو



بمعنى ان واحد مول من Cl_2 يتطلب 2 فاراداي
لذا

$$0.311 \text{ فاراداي} = \frac{3000 \text{ كولوم}}{96.500 \text{ كولوم / فاراداي}}$$

فإن (0.311) فاراداي تنتج

$$0.311 \text{ فاراداي} \times \frac{\text{واحد مول من الكلور } \text{Cl}_2}{2 \text{ فاراداي}} = 0.0156 \text{ مول من } \text{Cl}_2$$

$$\therefore 0.0156 \text{ مول من } \text{Cl}_2 \times \frac{70.9 \text{ جرام}}{1 \text{ مول من } \text{Cl}_2} = 1.11 \text{ جرام}$$

Electrolytic Conductance

التوصيل الالكتروليتي

المقاومة (R) للموصل المنتظم تتناسب طرديا مع طوله (ℓm) وتتناسب عكسيا مع مساحة المقطع (am²) أي أن :

$$R = \rho \frac{1}{a} \text{ ohms}$$

وثابت التناسب (ρ) يسمى بالمقاومة النوعية عند واحد متر ومساحة قدرها 1 م². إذا
نجد $\rho = R \cdot a$.

Specific Conductance

التوصيل النوعي

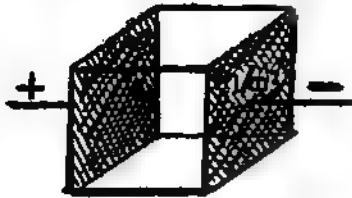
في سياق شرح المحاليل الالكتروليتية التوصيل النوعي . عادة ما تستخدم مقلوب
المقاومة النوعية (Ls). ولهذا من المادة (Ls = L_m V_m ohm⁻¹ m² mole⁻¹) التي يمكن
أن يماثل كتابتها علي هذه الصورة

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{\ell}{a} \quad \text{or} \quad L_s = L \times \frac{\ell}{a} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \quad -5$$

و التوصيل (Ls) يعرف علي أنه مقلوب المقاومة . ∴ المعادلة الأخيرة يمكن كتابتها:

$$L = L_s (a / \ell) \text{ ohm}^{-1}$$

(9) الكيمياء الكهربائية



(Fig 3) Illustrating specific conductance of solution.

تعتبر خلية زجاجية 1 م^3 حجم موزونة بأقطاب معدنية علي يسار ويمين أوجه الخلية . كل مساحة السطح 1 م^2 لأوجه الكعب كما في الشكل (3) .

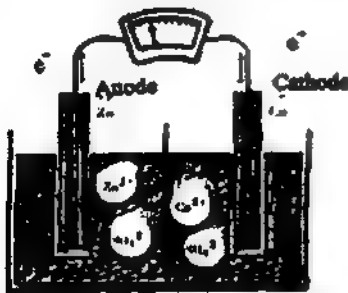
فلو ملأنا هذا الكعب بمحلول اليكترولتي وفرق الجهد مساويا واحد فولت بين الأقطاب اذا شدة التيار (I) طبقا لقانون أوم .

$$i = \frac{E}{R} = \frac{1}{1/L} \text{ (since } R = \frac{1}{L} \text{ \& } E = 1 \text{ Volt)} \quad -6$$

Galvanic cell

الخلية الجلفانية

تحدثنا فيما سبق علي الخلايا التي تستخدم تيار كهربى لإحداث تفاعل (تأكسد - اختزال) وعند إجراء تفاعل تأكسد واختزال لمعطي تيار كهربى . بمعنى تحويل الطاقة الكيميائية الي طاقة كهربية . والخلية المصممة لتلك هو وضع الأقطاب منفصلة وانتقال الالكترونات يجب ان يحدث عبر دائرة خارجية (سلك) وتسمى التركيبة لتلك الخلية بالخلية الجلفانية . أو الخلية الفلثانية باسم العالم ليوجي جلفاني (Alessandro Volta - 1780) (Luigi Galvani) ، وأبسط الخلايا المستخدمة . لذلك بنمى قضيب من النحاس في محلول كبريتات النحاس ، وفي المقابل قضيب من الزنك في محلول كبريتات الزنك ونعرف الخلية الجلفانية من هذا التفاعل بخلية دانيال



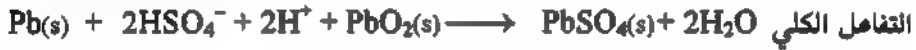
شكل (4)

ويوجد قنطرة ملحية تسمح بانتقال أيونات بينهما شكل (4) وعمل الخلية : يحدث تأكسد عند قطب الزنك مما يجعله أنود ويحدث نصف تفاعل علي النحو التالي $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (أكسدة) وتحرر أيونات الزنك عن الأنود الي داخل المحلول وتتحرك الالكترونات تاركة قطب الزنك عبر السلك الخارجي . كما يحدث

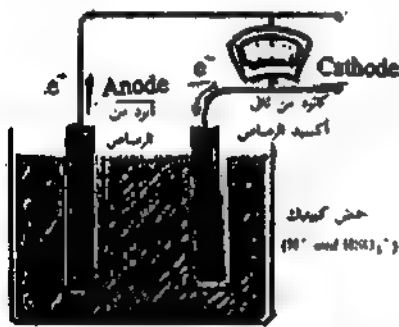
اختزال عند القطب النحاس مما يجعله قطب الكاثود وتأتي الالكترونات عبر السلك

(9) الكيمياء الكهربائية

وتتحرر فوق سطح الكاثود. كما في التفاعل التالي : $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ وتستنفذ أيونات النحاس في المحلول . وتتحلل الأنيونات SO_4^- ناحية الأنود (قطب الخارصين) وتسري الإلكترونات عبر السلك بما يزيد من تركيز كبريتات الخارصين في المحلول والهدف من مثل هذه البطاريات الجلفانية هو إنتاج مصدر للتيار الكهربائي . ويمكن استخدام بطارية المركز (بطارية التخزين الرصاصية) . وتتكون من قطبين من الرصاص ، وثاني أكسيد الرصاص مغموسين في حمض الكبريتيك . وعمل البطارية كما يلي :



ومن الملاحظ أن كبريتات الرصاص غير قابلة للذوبان والتي تتكون عند كل قطب



شكل (5)

تلتصق بذلك القطب وعند شحن البطارية فإن التفاعلات القطبية تنعكس لكي تعيد البطارية إلى حالتها الأولى . وكما هو واضح أن الرصاص وأكسيد الرصاص يستهلكان ويتلاشي تركيز حمض الكبريتيك . وحيث أن كثافة المحلول المائي تعتمد في المقام الأول على تركيز حمض الكبريتيك فإن قياس الكثافة يخبرنا إلى أي مدى حدث التفريغ شكل (5) .

وتوجد بطارية أخرى أكثر شيوعاً وهي خلية لاكلانشيه Leclanche الجافة المستعملة للضوء (الأحجار) وتتكون من وعاء من خارصين تحتوي على قضيب جرافيت مركزي محاطه بمجينة رطبة من ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 ، وكلوريد الخارصين ZnCl_2 ، كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) والملبة من الخارصين عبارة عن الكاثود ، وقضيب الجرافيت هو الأنود ويتأكسد الزنك عند الأنود ويختزل MnO_2 عند الكاثود . وتكون تفاعلات القطب معقدة للغاية وهي تختلف اعتماداً على مقدار التيار الذي يسحب من الخلية ، وبالنسبة لتوليد تيارات صغيرة جداً تكون التفاعلات المحتملة هي :

(9) الكيمياء الكهربائية



ويوجد أنواع أخرى من البطاريات لا تقل أهمية وهي خلية الوقود . وفيها يتأكسد هيدروكربون أو هيدروجين بواسطة أكسوجين . كما توجد خلية أخرى (هيدروجين - أكسوجين) وفيها يتم تحويل مباشر من طاقة كيميائية إلى طاقة كهربائية بنسبة 75% في هذه الأيام وهي تستخدم في الاكتشاف القمري . ويمكن أن تستخدم في مجالات كثيرة . ويكون التفاعل الكيميائي فيها على النحو التالي الكلي .

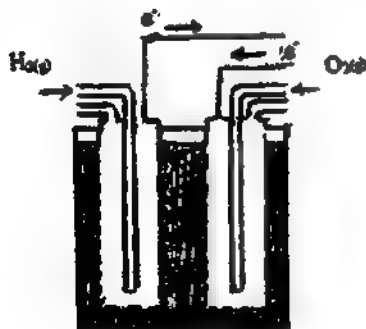


ويكون نصفي التفاعل في محلول قلوي على هذا الشكل :



ونلاحظ أن مثل هذا التفاعل عند الكاثود والأنود في محلول قلوي بدلاً من محلول وسطى حامضي منعا من خطورة الحامض وتآكله .

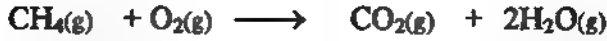
والشكل (6) يوضح تركيب مثل هذه البطاريات . حيث يغمس غرفتان في محلول قلوي وليكن هيدروكسيد الصوديوم . والفرفتان مساميتان . ويمرر غاز الأيدروجين في أحدي الغرف حيث تتم أكسدته عند قطب الأنود . وفي نفس الوقت في شكل تزامني يمرر غاز الأكسوجين ويختزل عند الكاثود .



شكل (6)

ويضاف بلاتين مجزأ أو البلاتينوم عند الأنود ليمتص الأيدروجين على سطحه ليتم التفاعل بسرعة ، وعند الكاثود يضاف أكسيد الكوبلت والبلاتين والفضة ولكن في السفن الفضائية السيارة . قد تم تغييره في التصميم مثل إحلال اليكتروليت سائل بواسطة راتنج أيوني . ومن الأهم هو استعمال أنواع وقود هيدروكربونية عادية كمعامل مختزلة وإحدى الاحتمالات هي

استعمال الوقود مثل الغازات الطبيعية (Natural gases) في التفاعلات .



ويكون شكل التفاعل علي نصفي الخلية ولكن وسط حامضي كالتالي



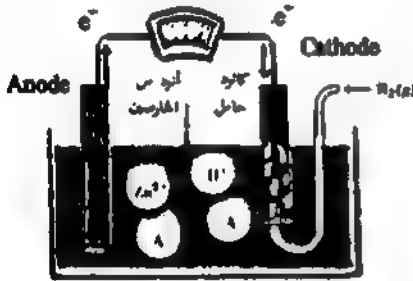
وإذا سري التفاعل في وسط قاعدي فإن التفاعل يكون :



مع الاخذ في الاعتبار أن CO_2 في قاعدة علي هيئة CO_3^{2-} .

Reduction Potentials

جهد الاختزال



هي قيمة معينة لجهد خلية تعتمد علي نوعية الأقطاب والتفاعلات التي تحدث في الخلية وعلي التركيزات ويقاس بجهاز فولتامتر (Voltmeter) . وأبسط الأمثلة لهذه الخلايا هي خلية دانيال . فإننا نلاحظ الجهد المقاس بين قطبي الزنك (Zn) والنحاس (Cu) عند تركيز واحد مول ودرجة حرارة

شكل (7) : قياس جهد خلية (أندروجين - غارفين)

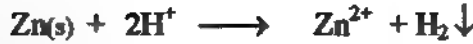
25م هو 1.1 فولت . بغض النظر عن مدى إتساع مساحة الخلية أو طول الأقطاب . والتفاعل الكلي الحادث في الخلية عند كلا القطبين هو :



والجهد عموما هو تلك القوي التي تحرك الالكترونات علي طول الدائرة ، أو يقيس قابلية حدوث تفاعل داخل الخلية . والخلية الجلفانية أو الخلية الفولتائية ماهي الا تعطي مقياسا للقابلية النسبية لكي تحدث تفاعلات (أكسدة - اختزال) علي طرف أقطاب الخلية .

ويكون التفاعل في الشكل (7) عند طرفي الخلية الكلي كالتالي :

(9) الكيمياء الكهربائية



ففي حجرة الأنود (Zn) يكون قضيب الخارصين مغموسا في ملح الخارصين ، ويمر غاز من الأيدروجين في الطرف الآخر وهو الكاثود خلال أنبوبة بها قطب خامل وعادة ما يستخدم البلاتين في محلول حمضي وليكن HCl .

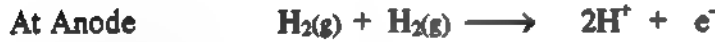


وعليه عندما يكون تركيز (Zn²⁺) (1 m) وضغط غاز الأيدروجين (1 atm) عند درجة حرارة 25 م فإن جهاز الفولتامتر يسجل 0.76 فولت . وكما نلاحظ أن قطب الخارصين هو الذي له مقدره أكبر من الأيدروجين لكي يحرر الكترولونات كما هو واضح من الشكل (7) . حيث أن الأيدروجين عموما صفر القيمة كما هو واضح من السلسلة الكهروكيميائية ولذلك فإن القيمة المقروءة هي قيمة الزنك وهو يقع أسفل الأيدروجين في السلسلة .

وإذا استبدلنا قطب الخارصين (الزنك) بقطب آخر وليكن بقطب النحاس فإن التفاعل الكلي عند أقطاب الخلية الجلفانية علي الشكل التالي :



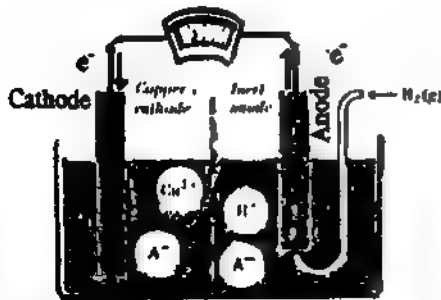
حيث التفاعل عند الأنود



والتفاعل عن الكاثود



شكل (8) أنود وهو نفس التركيب للشكل (7) ولكن الاختلاف في القطب الأيدروجيني هو في شكل (8) أنود وهو نفس التركيب السابق والقطب المقابل هنا نحاس بدلا من الخارصين وهو كاثود .



شكل (8) قياس جهد خلية مكونة من (نحاس - أيدروجين)

ونلاحظ أن القراءة المسجلة بواسطة الفولتامتر هي 0.34 فولت عندما يكون ضغط الأيدروجين (1 atm) وتركيز النحاس (Cu²⁺) 1 مول وعند درجة حرارة 25 م . معا يدل علي أن الانحراف من جهاز الفولتامتر

تميل من (H₂) الي (Cu) وتفاعل أنصاف الخلية علي النحو التالي :



وبذلك يكون أيضا التفاعل النصفى عند الأنود له نزعة أكبر لكي يطلق الإلكترونات .

وعموما ان الجهد المقيس بين القطبين ماهو الا جهد كهربي عند الكاثود وجهد كهربي عند الأنود وإذا علم جهد لواحد فيمكن قياس الجهد الآخر . وكما هو ملاحظ ان الجهد الكهربي لقطب الأيدروجين وهو مقيس عالميا بأنه يساوي الصفر وهو قطب قياسي . وعليه فإن أي قيمة تقرأ من جهاز الفولتا فإنها ترجع الي قطب الآخر المقابل . وبالتالي تعرف الجهود المخصصة بجهود (تأكسد - اختزال) .

مما تقدم يجدر القول بأن قياس الجهد للخلية المكونة من خارصين - نحاس فإنها

تساوي 1.1 فولت وهو المقدار $0.34 + 0.76 = 1.1$ فولت وهي علي النحو التالي :



ويكون الفرق بين أقطاب الخلية المقاسة بجهاز الفولتامتر

$$\text{The difference} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ Volts}$$

مما يدل علي أن التفاعل يسير تلقائيا . وإذا تغير التركيز فإن قيمة الجهد تتغير .

موازنة التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب :

لكي يتم التفاعل يجب أن يكون فيه تفاعل يدل علي تأكسد ما يحدث وفي المقابل (الطرف الأخرى) تفاعل يدل علي الاختزال . وللشرط هذا تكون موازنة المعادلة أمر ممكن . وكتابة المعادلة المتوازنة بالنسبة للتغير علي هذا الشكل .



نلاحظ كل قيم هذه الموازنة يجب ان يحرر الكترونين ليكون أيون الزنك (Zn²⁺)

ويجب ان يحدث هذا بعدد (2) أيون من الفضة كما في الآتي :



ويمكن كتابة المعادلة المتوازنة بالنسبة للتغير



ويكون نصف التفاعل (وسط حمضي)

(9) الكيمياء الكهربائية



وتضرب المعادلة الأولى في (5) ويجمع المعادلتين نجد أن



ويوجد عدة خطوات يجب إتزامها لكي نوازن المعادلة وهي :

1 - تقسيم التغير الي نصفين تفاعل

2 - موازنة كل تفاعل نصف علي حدة

أ - تغير معاملات جميع الذرات لضبطها فيما عدا الأيدروجين والأكسجين .

ب - إضافة H_2O الذي ينقصه الأكسوجين

ج- إضافة الأيدروجين الي الجانب الذي ينقصه الأيدروجين

د - إضافة (e^-) الي أي الجوانب الذي ينقصه شحنة سالبة .

3 - ضرب أطراف المعادلة بالأرقام الملائمة للتوازن

4 - طرح أي ازدواج موجود علي اليمين أو اليسار .

مثال ذلك :



Step (1) in acid soln.



Step (1A)



Step (2B)



Step (2C)



Step (2D)



لقد أضف الكثرين الي الجانب الأيمن نظرا لأن الخطوة (C) يكون لها محملة شحنة قدرها (-1) ويكون للجانب الأيمن محملة شحنة قدرها (+1) وقد كان الجانب الأيمن يلاقي نقصا في الشحنة الموجبة بمقدار (2 وحدة)

لقد أضف 6 الكثرينات الي اليسار كما في الخطوة (2C) يكون الجانب الأيسر (+12) ويكون الجانب الأيمن (+6) .

الخطوة رقم (3) : جميع التفاعلات :



حيث تكون $(3\text{H}_2\text{O})$, (6H^+) , (6e^-) موجودة علي اليسار واليمين .

الخطوة رقم (4) :

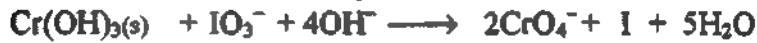
أما إذا سري التفاعل في وسط قاعدي . فإن المعادلة لا تشمل علي H^+ ولكن يمكن إضافة ذرات من الأيدروجين (H) في الخطوة (2C) ضعف جزيئات H_2O مساوية للعدد الناقص في ذرات (H) ويكون مساويا من أيونات (OH^-) للجانب المقابل - كما في التفاعل الآتي في وسط قاعدي .



وأنصاف التفاعل هي :



والمحصلة الأخيرة لهذه المعادلة هي



وعلي العموم مع استعمال هذه الطريقة (عدد التأكسد عند موازنة المعادلات) ولكن فهي ضرورية لموازنة نصفي التفاعل .

مثال : استخدم قيم جهد الأقطاب لمعرفة ما إذا كانت التفاعلات التالية تلقائية عندما يكون جميع المواد الموجودة عند وحدة الفعالية .



نلاحظ في هذا التفاعل أن Cl_2 يختزل الي Cl^- لذلك سوف نحتاج الي E_{ox} النصف من التفاعل .

وإن I^- يتأكسد الي I_2 . فإننا نحتاج الي E_{red} لهذا النصف من التفاعل .



وبجمع طرفي نصفي التفاعل للخلية الكلية



وحيث ان قيمة E.M.F الكلية موجبة الإشارة فإن هذا التفاعل يكون تلقائيا . ولو

فرضنا خلية أخرى ويكون قيمة مجموعة E.M.F الكلية للخلية بالسالب . فإننا نجد أن هذا التفاعل غير تلقائي .

Measurement of conductance

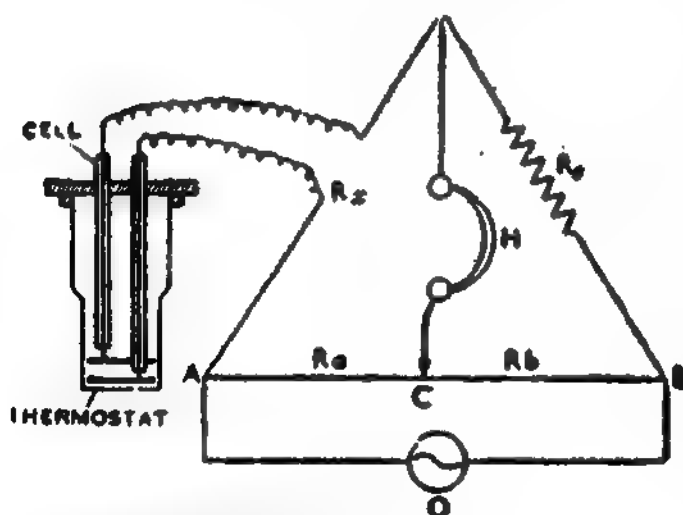
قياس التوصيل

إيجاد التوصيل (Λ) للمحلول الأليكتروليتي يدخل في قياس التوصيل النوعي

للمحلول والذي يحتم بواسطة قياس المقاومة للمحلول . وقياس مقاومة المحلول الأليكتروليتي ، تستخدم دائرة القنطرة لهويستون كما هو مبين في الشكل (9) .

وكما هو مبين في الشكل (9) خلية تحتوي علي محلول اليكتروليتي لها مقاومة

(Rx) المراد إيجادها . توضع في أحد أذرع الدائرة للقنطرة ، مقاومة قياسية متغيرة (Rs)



Wheatstone bridge and cell for determining the conductance of a solution.

في الناحية

الأخرى ، (AB)

سلك موحد القياس

(موحد القطع)

يمكن التحرك

عليه للنقطة (C)

بمرور تيار

مقداره من 500

وحتى 2000

سيكل (دوره) لكل

ثانية لكي يعطي

ترددات تشبه

الصوت في السماعة (H) . وتقوي بأنبوبية مفرغة اهتزازية (O) .

المقاومة (Rs) تحدد عند نقطة الإتصال (C) بتحريكها علي طول المسافة (السلك) ،

(AB) بحيث عند النقطة C يكون سماع الصوت بأقل صوت ممكن عند هذه النقطة (C)

يحدث اتزان

(9) الكيمياء الكهربائية

بنفس الجهد أي أن $E_s = E_b$, $E_a = E_c$ وطبقا لقانون أوم الفرق في الجهد (E) يكون مساويا للتيار I مضروباً في المقاومة R أي أن :

$$I_X R_X = I_a R_a, \quad \& \quad I_s R_s = I_b R_b,$$

بقسمة الأولى على الثانية تعطي

$$I_X R_X / I_s R_s = I_a R_a / I_b R_b, \quad -1$$

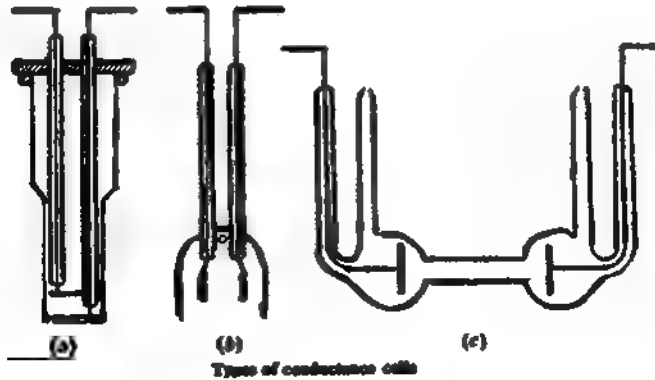
وحيث أن $I_b = I_s$, $I_X = I_a$ إذا كمية التيار المارة خلال المقاومتين متساويتين ونختزل المعادلة (1) الي :

$$R_X = R_s, \quad , \quad R_a / R_b,$$

وحيث أن المقاومة R_b , R_s يتناسبان للأطوال (AC), (CB) علي التوالي . إذا يمكن كتابة المعادلة الأخيرة علي الشكل :

$$R_X = R_s \times \frac{\text{Length AC}}{\text{Length CB}} \quad -2$$

ومعكوس R_X تعطي الاتصالية (L) للمحلول الالكتروليتي في الخلية ومكافئ الاتصالية يمكن حسابه من المعادلة (1) ومن المعادلة $\Lambda_0 = \lambda^+ + \lambda^-$ حيث λ^+ , λ^- مكافئ الاتصالية عند المحلول المخفف النهائي للكاتيون والأنيون علي التوالي . ونلاحظ ان الاتصالية تتأثر بالحرارة ، ولهذا فإن الخلية دائماً ما توضع في حمام مائي لدرجة حرارة ثابتة ويوجد أنواع كثيرة لخلايا الاتصالية والمشهور منها ثلاثة أنواع كما في الشكل (10 ، أ ، ب ، جـ)



شكل (١٠) أنواع خلايا التوصيل

Cell Constant

ثابت الخلية

المعادلة $(L_s = L \frac{\ell}{a}) \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ تشير الى حساب الاتصال النوعي لأي محلول اليكترولتي مبينا المسافة بين الاقطاب (ℓ) والمساحة للمقطع (a) معروفين . عملها من الأفضل إيجاد نسبة (ℓ/a) غير القياسات الكلية للمفردات . لأي خلية لها قيمة ثابتة من ℓ , ولهذا فإن نسبة (ℓ/a) معلومة وثابت وتكون مبينة بواسطة K من المعادلة رقم 1

$$L_s = KL$$

$$\therefore \text{Cell constant (K)} = \frac{\text{specific conduc tance}}{\text{observed conduc tance}} \text{ m}^{-1} \quad -3$$

ولإيجاد ثابت الخلية تستخدم محلول 0.1 ع و 0.01 ع من كلوريد البوتاسيوم وذلك بأخذ 7.45 جرام ، 00.745 جرام من كلوريد البوتاسيوم ويوضع في لتر ماء مقطر لثاني مرة ومحسوب له قيمة الاتصالية كمرجع (ماء- الاتصالية) (conductivity - water) . الاتصال النوعي لهذا المحلول معلوم ويعطي من الجدول (1) عند درجات حرارة مختلفة . الخلية مع الاقطاب ذات المساحة المحدودة ، ذات المسافة الثابتة بينهما تملأ بواسطة كلوريد البوتاسيوم المعلوم الاتصالية ثم توضع في حمام مائي ثابت درجة الحرارة 25°م توجد بالضغط مقاومة المحلول ، ومقلوب المقاومة تعطي الاتصالية ، وقيم الاتصالية الظاهرة . والنوعية يعوضان بها في المعادلة (3) لتقييم ثابت الخلية .

Table (1) : Specific conductances of KCl solutions

Concentration equiv/litre	$\text{Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$		
	0°C	18°C	25°C
1.00	6.4300	9.8200	11.1730
0.1	0.71540	1.11920	1.28860
0.01	0.0775	0.12227	0.14114

مثال : وجد أن الاتصال النوعي لمحلول عياري $\frac{N}{50}$ لمحلول كلوريد البوتاسيوم

عند 25°م . يكون $0.2765 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$. فلو أن مقاومة نفس المحلول الوجود في الخلية 450 ohms فما هو ثابت الخلية .

$$\therefore \text{Cell constant} = \frac{\text{specific conduc tance}}{\text{observed conduc tance}} \text{ m}^{-1}$$

$$= \frac{0.2765}{1/\text{resistance}} = 0.2765 \times \text{resistance}$$

$$= 0.2765 \times 450 = 1244 \text{ m}^{-1}.$$

مثال : 0.05 ع من محلول اليكتروليتي يحتوي حجم قدره بين قطبين من البلاتين 1.72×10^{-2} ومساحة قدرها $4.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ له مقاومة قدرها 40 أوم . احسب مكافئ الاتصال للمحلول .

الحل —

$$\text{length } (\ell) = 1.72 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\text{Area (a)} = 4.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\text{Cell constant} = \frac{\ell}{a} = \frac{1.72 \times 10^{-2}}{4.5 \times 10^{-4}} = 38.2 \text{ m}^{-1} = K$$

$$\text{Observed conductance} = \frac{1}{40} = 0.025 \text{ ohm}^{-1}$$

Now, specific conductance $L_s = \text{obs. Conductance}$

$$= 0.025 \times 38.2 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} = 0.955 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

Hence, equivalent conductance $(\Lambda) = L_s \times \text{Volume}$

$$= 0.955 \times 0.02 \quad (V) = 0.02 \text{ m}^3$$

$$= 0.01910 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2$$

تأثير التركيز علي الاتصالية Effect of concentration on conductance

الناتج من حسابات الاتصالية دائما ما نعبر عنها بمكافئ الاتصالية للمحلول . والجدول رقم (2) يحتوي علي الاتصالية لبعض المحاليل الاليكتروليتيية مختلفة الأنواع .

الملاحظ من الجدول (2) ان معامل الاتصالية يزداد مع زيادة التخفيف للمحلول الاليكتروليتي ويصل الي قيمة لانهائية عند التخفيف اللانهائي . وتسمي هذه القيمة بمعامل الاتصالية عند التخفيف مالانهاية ويرمز لها بالرمز Λ . تبين عند إذابة 1 جم مكافئ من اليكتروليت عندما تتفكك او تنتشر أيوناته كاملا في المذيب حتى لا يؤثر أيون

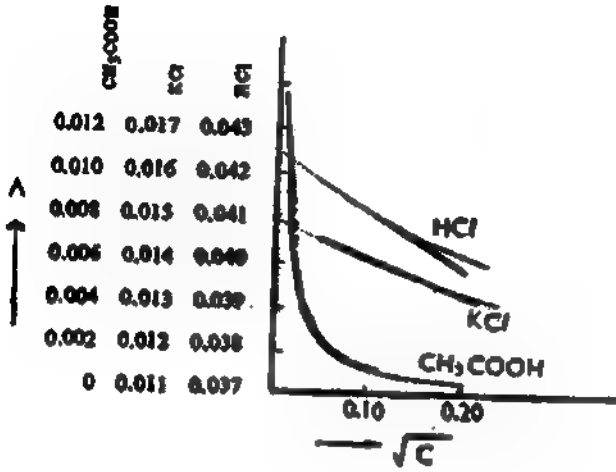
Table (2) Equivalent conductances of electrolytes in aqueous solution at 25°C (ohm⁻¹ m² equiv⁻¹).

Concentration Cequiv/litre	HCl	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	NaOH	KCl	AgNO ₃	$\frac{1}{2}$ NiSO ₄	$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	CH ₃ COOH
1	0.033280	-	-	0.011190	-	-	0.00805	-
0.5	0.033920	0.02225	-	0.011720	-	-	0.00880	-
0.2	0.037960	0.02343	-	0.012390	0.01080	-	0.009860	-
0.10	0.039132	0.02308	0.02211	0.012196	0.010914	0.00508	0.010508	0.000520
0.05	0.039909	0.02726	0.02270	0.013337	0.011524	0.00592	0.011148	0.000740
0.02	0.040724	0.03080	0.02330	0.013834	0.012141	0.00723	0.011909	0.001160
0.010	0.041236	0.03364	0.02370	0.014127	0.012476	0.00827	0.012394	0.001630
0.005	0.041500	0.3649	0.02400	0.014355	0.012720	0.00932	0.012802	0.002290
0.0010	0.042136	0.03993	0.02430	0.014693	0.013051	0.01131	0.013434	0.004920
0.0005	0.042274	0.04131	0.02460	0.014781	0.013136	0.01187	0.013596	0.006770
0.0005	0.042616	0.04296	-	0.014986	0.013336	-	0.013998	0.039070

علي أيون آخر . ومع الأليكتروليات القوية مثل الأحماض القوية والقواعد القوية والأملاح غير العضوية فالتغير في التوصالية ليس كبيرا . ولهذا فإن هذه المواد تعطي قيمة توصالية عالية في المحاليل المائية وتسمى هذه المواد بالمحاليل الأليكترولية القوية . بينما المركبات العضوية (الأحماض العضوية) تأخذ قيم معامل توصالية ضعيفة عند التركيزات المائية ثم تزداد بسرعة بزيادة التخفيف ، الأحماض العضوية والقواعد والأملاح المتفككة جزئيا تسمى بالأليكتروليات الضعيفة .

كوالراوش بين عند رسم (Λ) للمحلول الأليكتروليتي القوي مقابل الجذر التربيعي للتركيز (√C) ، فالمنحنى يقترب من الخطية في المحاليل المخففة . وقد اقترح هذه المعادلة مبنية علي المعطيات . حيث نجد معامل التوصالية معتمد علي التركيز للمحاليل المخففة .

$$\Lambda_0 = \Lambda_0 - b \sqrt{C} \quad -4$$

Plot of Λ versus \sqrt{C} for strong and weak electrolytes.

شكل (11)

يساوي (b). وقيمة Λ_0 يمكن حسابها باستخدام المعادلة (4).

حيث (b) ثابت

الذي لهذه المعادلة كما

في رسم يد كل كما في

الشكل (11) لتعطي Λ_0

لهذا المحلول

الاليكتروليتي .

والمنحني نمده حتي

يصل الي التركيز المساوي

للصفر ($C = 0$) حيثالجزء المقطوع $\Lambda_0 =$

ويمثل الخط المستقيم

المعطي من المنحني

Kohlrasch's Low and its application

قانون كولراوش وتطبيقاته

هذا العالم درس معامل الاتصالية لمديد من المحاليل الاليكتروليتيية عند تخفيف

لانها في ثم أوجد عدة تنظيمات بينهما كما هو موضح في الجدول (3) .

Table (3) Equivalent conductances at infinite dilution at 25°C.

Electrolyte	Λ_0	Difference	Electrolyte	Λ_0	Difference
KCl	0.01499	3.49×10^{-3}	HCl	0.04262	0.49×10^{-3}
LiCl	0.01150		HNO ₃	0.04213	
KNO ₃	0.01450		KCl	0.01499	
LiNO ₃	0.01101	3.49	KNO ₃	0.01450	0.49
KOH	0.02715		LiCl	0.01150	
LiOH	0.02366		LiNO ₃	0.01101	

الفرق بين أملاح البوتاسيوم والليثيوم لها نفس الأنيون المشترك في Λ_0 ثابت لا

يعتمد على الأنيون . ونفس النتيجة في القيمة وجدت في المركبات التي تحتوي على

كاثيون واحد مع اختلاف في الأنيون . كولراوش توصل الي استنتاج وهو عند التخفيف النهائي حيث التفكك لكل الاليكتروليات يكون تام وبالتالي التأثير الداخلي للأيونات غير ظاهر علي كل أيون يتحرك - أو يهاجر خلال المحلول باستقلالية عن أيونه المشترك ونضع اسهام محدد تجاه مكافئ التوصيل للالكتروليت حيث يعتمد فقط علي طبيعته وليس علي كل الأيونات المتجمعة في المحلول . وهذا القانون يسمى بقانون كولراوش بالهجرة الأيونية المستقلة . من هذا القانون نجد أن Λ_0 لأي محلول الكتروليتي يكتب علي النحو التالي :

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad -5$$

حيث أن λ_+^0 ، λ_-^0 هما مكافئ التوصيل عند التخفيف اللانهائي للكاثيونات والانيونات علي التوالي . وعموما كل المحاليل المحتوي علي واحد جرام لمحاليل الكتروليتية مختلفة سوف يحتوي علي عدد مكافئ للأيونات بمعنى كل الشحنات المحمولة بواسطة الأيونات تكون واحدة لكل المحاليل . اذا كل مجموع الشحنات تكون ثابتة في كل حالة . ولهذا فإن مكافئ التوصيل للالكتروليت للمحلول المخفف اللانهائي يعتمد علي سرعة الأيونات . فلو أن u_+ ، u_- هما سرعتا الكاثيون والانيون علي التوالي تحت جهد مقداره 1 فولت لكل متر . اذا Λ_0 يجب ان تتناسب لمجموع السرعات للأيونين ولهذا :

$$\Lambda_0^{\alpha} \propto (u_+ + u_-) \quad \text{or} \quad \Lambda_0 = K(u_+ + u_-) = Ku_+ + Ku_- \quad -6$$

حيث (K) ثابتة لكل الكتروليت حيث Ku_+ تشير لاسهام الكاثيونات ، Ku_- للأيونات لكل التوصيل للالكتروليت .

ومن المعادلة $\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$ نجد أن

$$\lambda_+^0 = Ku_+ \text{ and } \lambda_-^0 = Ku_- \quad -7$$

من المعادلتين (5,6) يمكن أن نصل الي

$$\frac{\lambda_+^0}{\Lambda_0} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = t_+ \text{ and } \frac{\lambda_-^0}{\Lambda_0} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = t_-$$

حيث t_+ - العدد المرحّل (الهاجن) للكاتيونات t_- العدد المرحّل (الهاجر) للأنيونات .

والملاقات السابق استخدامها مهم جدا لأنها تدل لحساب التوصيل الأيوني عند محاليل مخففة من قيم التجارب للعدد المرحّل للأيونات ، Λ_0 للاليكتروليت القوي .

مثال : وجد أن قيمة Λ_0 لكلوريد البوتاسيوم عند 25°م هي 0.0149086 بينما t_+ - لأيون البوتاسيوم هي 0.491 . إذا

$$\lambda^{\circ}K^{+} = 0.491 \times 0.0149086 = 0.00735 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2$$

$$\lambda^{\circ}Cl^{-} = 0.509 \times 0.0149086 = 0.00763 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2$$

ومكافئ التوصيل للأيونات الأخرى يمكن تعيينها بالمثل كما هو مبين بالجدول رقم (4).

Table (4) Equivalent conductances and infinite dilution ($\text{ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ equiv at } 25^{\circ}\text{C}$)

Cation	λ°	Anion	λ°
H^{+}	0.034982	OH^{-}	0.019850
K^{+}	0.007352	Cl^{-}	0.06734
Na^{+}	0.005011	Br^{-}	0.007840
NH_4^{+}	0.007340	I^{-}	0.007680
Li^{+}	0.003869	NO_2^{-}	0.007144
Ag^{+}	0.006192	CH_3COO^{-}	0.004090
$\frac{1}{2} Ca^{2+}$	0.005950	HCO_3^{-}	0.004400

مع الأخذ في الاعتبار بقانون كولرلوش فإنه من الممكن إيجاد مكافئ التوصيل محاليل ضعيفة وقوية الاليكتروليت بإضافة أيون توصيل مناسب كاتيون وانيني . كمثال Λ_0 لحمض الخليك كمحلول ضعيف وحيث أنه لا يمكن إيجادها بالطريقة المباشرة يمكن حسابها علي هذا النحو .

$$\Lambda_0 (\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^{\circ}(H^{+}) + \lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COO}^{-})$$

$$\Lambda_0 (\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.034982 + 0.004090$$

$$= 0.039072 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

(9) الكيمياء الكهربائية

مثال : أحسب مكافئ التوصيل لحمض الخليك عند تخفيف مالا نهائي ودرجة حرارة 25°م . (بامتداد المنحني اعطي القيم الآتية) .

$$\Lambda_o(\text{HCl}) = 0.042616, \quad \Lambda_o(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0.091$$

$$\text{and } \Lambda_o \text{ NaCl} = 0.1265$$

يمكن كتابتها علي :

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) + \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = (\lambda^\circ\text{Cl}^- + \lambda^\circ\text{H}^+)(\lambda^\circ\text{Na}^+ + \lambda^\circ\text{CH}_3\text{COO}^-)(\lambda^\circ\text{Na}^+ + \lambda^\circ\text{Cl}^-)$$

$$\begin{aligned} \therefore \Lambda_o(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \Lambda_o(\text{HCl}) + \Lambda_o(\text{CH}_3\text{COONa}) - \Lambda^\circ(\text{NaCl}) \\ &= 0.042616 + 0.0091 - 0.01265 \\ &= 0.03907 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ equiv}^{-1} \end{aligned}$$

ومكافئ التوصيل لأملح شحيحة الذوبان عند التخفيف النهائي يمكن إيجاده بإضافة مكونات أيوناته عند 25°م .

مثال : مكافئ التوصيل لمحلول مخفف لكبريتات الباريوم يمكن حسابه .

$$\lambda_o(\frac{1}{2}\text{Ba}^{+2}) + \lambda_o\frac{1}{2}\text{SO}_4^{-2} = \Lambda_o\text{BaSO}_4$$

$$= 0.00364 + 0.007980$$

$$= 0.0014344 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ equiv}^{-1}.$$

Ionic mobilities

التحركات الأيونية

لننصّر محلول الكتروليتي مخفف جدا (جرام مكافئ في لتر) أي $\frac{C}{10^{-3}}$ جرام

مكافئ لكل متر مكعب موضوع في مكعب 1 لتر طوله مع أقطاب مربعة لواحد متر مربع المساحة لكل الأوجه ونفترض تزويده بواحد فولت . والتوصيل للالكتروليت يعطى بهذه العلاقة :

$$\Lambda = Ls \frac{C}{10^{-3}} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

إذا يكون المحلول مخفف بكفاية وبفرض ان Λ غالبا تتؤول الي Λ_o والمعادلة رقم (5)

$$\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ = Ls \frac{C}{10^{-3}}$$

$$L_s = (\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ}) \frac{C}{10^{-3}} \quad -8$$

بواسطة قانون أوم التيار المار خلال الأليكتروليت يعطي بهذه العلاقة

$$I = \frac{E(\text{Volt})}{R(\text{ohm})} = E \times L_s \text{ ampere} = \left(\frac{1}{R} = L_s \right)$$

$$= \lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ} \frac{C}{10^{-3}} \text{ a mpere, } E = 1 \text{ volt}$$

وخلال كل ثانية فبأن المقدار $(\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ} \frac{C}{10^{-3}})$ كولومب سوف يمر خلال

الخلية.

فلو أن u_+ و u_- السرعة الكلية الأيونية لكل متر لكل ثانية لفرق جهده 1 فولت

لكل متر فإن كل الكاثيونات خلال طول u_+ متر سوف تمر خلال سطح في اتجاه واحد

لكل واحد ثانية ، بينما كل الأنيونات خلال طول u_- متر سوف تمر في الاتجاه المعاكس

إذا $[(u_+ + u_-) \frac{C}{10^{-3}}]$ جرام مكافئ للكاثيونات والأنيونات التي تنتقل لكل واحد

ثانية ، ووحد جرام مكافئ لأي أيون يحمل قيمة مقدارها 96.500 كولوم ، بمعنى واحد

فراادي وهي القيمة السابقة $[(u_+ + u_-) \frac{C}{10^{-3}}]$ كولوم . وإن كمية الكهرباء المارة

خلال الخلية تكون $(\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ} \frac{C}{10^{-3}})$. ولهذا :

$$F(u_+ + u_-) \frac{C}{10^{-3}} = (\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ}) \frac{C}{10^{-3}} \quad -9$$

$$F(u_+ + u_-) = (\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ}) \quad -10$$

$$\text{Or } Fu_+ = \lambda_+^{\circ} \text{ and } Fu_- = \lambda_-^{\circ} \quad -11$$

من المعادلة رقم (7) أو (11) نجد أن $K = F$ وبالتالي يمكن كتابة

$$u_+ = \frac{\lambda_+^{\circ}}{F} \text{ and } u_- = \frac{\lambda_-^{\circ}}{F} \quad -12$$

(9) الكيمياء الكهربائية

إذا سرعة أي أيون تحت فرق جهد قدره واحد فولت / متر يسمى بالهجرة الأيونية (التحركية الأيونية) وتكون وحدا السرعة التحركية هي متر² / ثانية/ فولت والجدول (5) يبين بعض القيم للأيونات الشائعة للتحركية .

Table (5): Ionic mobilities at 25°C at infinite dilution

Cations	Mobility (m ² s ⁻¹ V ⁻¹ 10 ⁸)	Anions	Mobility (m ² s ⁻¹ V ⁻¹ 10 ⁸)
H ⁺	36.30	OH ⁻	20.50
K ⁺	7.62	Cl ⁻	7.90
Na ⁺	5.20	Br ⁻	8.12
Li ⁺	4.01	I ⁻	7.96
Ba ⁺	6.59	SO ₄ ²⁻	8.27
Ca ⁺	6.16	NO ₃ ⁻	7.40

فمن الملاحظ أن الأيدروجين والهيدروكسيل بأخذان قيمة عالية من السرعة أو التحركية الأيونية . وبالتالي فإن الأيدروجين والهيدروكسيل لهما درجة عالية في عملية السولفاي (الماء) .

تطبيقات قياسات التوصيلية Application of Conductance measurements

بعض التطبيقات المهمة لقياس التوصيل لحل المشاكل الكيميائية يمكن توضيحها كما يلي :

أ - إيجاد ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبانية

i - Determination of solubilities of sparingly soluble salts

من الصعب جدا تعيين ذوبانية أملاح شحيحة الذوبان في المحاليل بالطرق الكيميائية ولكن طرق قياسات معامل التوصيل للمحاليل المشبعة لمثل هذه الأملاح والوسائل المناسبة لحساب ذوبانياتها هي ، بأخذ محلول مشبع من كلوريد الفضة أو كبريتات الباريوم) في ماء توصيل معلوم التوصيل النوعي له (L_H) ثم بعد ذلك نقيس معامل التوصيل للمحلول المشبع (L_s) . هذه القيمة تشمل قيمة التوصيل النوعي للماء المعلوم التوصيل والملح معا . إذا قيمة التوصيل النوعي للملح هو :

$$L_s(\text{salt}) = (L_1 - L_H \text{ H}_2\text{O}) \quad -13$$

ومن حساب (Ls salt) معامل التوصيل يمكن إيجادها بواسطة المعادلة

$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{S} \text{ Ls salt} \quad -14$$

حيث (S) الذوبانية (مكافئ/ لتر) للملح . بينما المحلول الشبع يكون مخفف جدا ، ولا يختلف كثيرا عن Λ_0 ، ولتأخذ هذا الاستبدال يمكن إيجاد (S) مثل

$$S = \frac{10^{-3}}{\Lambda_0} \text{ Ls salt} \quad -15$$

Λ_0 يمكن حسابها من معرفة التوصيل الايوني لمكونات الأيونات المعطاه في جدول (5) . ومن معرفة Λ_0 المعلومة ، يمكن إيجاد Ls(salt) عمليا .

مثال : وجد التوصيل النوعي لمحلول مشبع من كلوريد الفضة عند 25°C هو 3.88×10^{-4} أوم⁻¹ متر⁻¹ بينما الماء المستخدم بعته كانت 1.6×10^{-4} أوم⁻¹ متر⁻¹ ، التوصيل الايوني لايونات الفضة والكلور (Ag^+ , Cl^-) عند هذه الدرجة هي 0.006192 و 0.007638 أوم⁻¹ متر⁻¹ . احسب ذوبانية كلوريد الفضة في الماء بالجرام / لتر عند هذه الدرجة .

$$\begin{aligned} \text{Ls}(\text{AgCl}) &= L_1 - L_H(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 3.88 \times 10^{-4} - 1.6 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ &= 2.28 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{and } \Lambda_0(\text{AgCl}) &= \lambda^\circ_{\text{Ag}^+} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \\ &= 0.006192 + 0.007638 \\ &= 0.01383 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{equiv}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ونحن نعلم أن } S &= \frac{1000}{\Lambda_0} \times \text{Ls}(\text{AgCl}) \\ S &= \frac{10^{-3}}{0.01383} \times 2.28 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

ولكن الوزن المكافئ لكلوريد الفضة هو 143.42

$$\therefore \text{Solubility of AgCl} = 1.65 \times 10^{-5} \times 143.42 = 2.36 \times 10^{-3} \text{ g/litre at } 25^\circ\text{C}$$

ii - درجة التفكك للآليكتروليت الضعيف

ii - Degree of dissociation of weak electrolyte

لقد اقترح أرهينيوس أن درجة التفكك للمحلول الأليكتروليتي الضعيف مثل حمض الخليك يمكن حسابه من مكافئ التوصيل (Λ) للآليكتروليت ومكافئ التوصيل عند مالا نهاية (Λ_0) ، طبقا للمعادلة (5) .

$$\Lambda_0 = \lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ}$$

يعتمد التوصيل للآليكتروليت علي عدد الأيونات الموجودة في المحلول وأيضا علي حركته . وطبقا لذلك فإن عملية التخفيف تزيد من التفكك للآليكترويت الضعيف للأيونات ولا تغير في حركته وهذا مبدأ أرهينيوس . ولنفترض 1 جم مكافئ من الأليكتروليت يتفكك ليعطي (αg) مكافئ لكل أيون في محلول عند تخفيف قدره (V) . إذا فإن التوصيل يعطي بهذه العلاقة .

$$\begin{aligned}\Lambda_v &= \alpha \lambda_+^{\circ} + \alpha \lambda_-^{\circ} \\ &= \alpha (\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ})\end{aligned}\quad -16$$

حيث أن (Λ_v) هي قيمة التوصيل المكافئ المقاس عند التخفيف V (بمعنى 1 جم مكافئ مذاب في V م³ لمحلول) ، (α) ترمز لدرجة التفكك للآليكتروليت ، وبقسمة المعادلة (16) علي المعادلة (5) نحصل علي :

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_0} \quad -17$$

والمعادلة (17) يمكن تطبيقها جيدا علي الأليكتروليت الضعيف ولا يمكن تطبيقها علي الأليكتروليت القوي حيث أنه يتفكك تماما عند كل التخفيضات عملها . اذا معدل التوصيل للآليكتروليت القوي يبين تأثير القوى الداخلية الأيونية علي هجرة الأيونات وليست علي درجة التفكك .

والآن نعتبر الأليكتروليت ضعيف (MA) يتفكك في الماء تبعا لهذه المعادلة :



ولو أن تركيز الأليكتروليت C مول/ لتر ، α - درجة التفكك ، إذا تركيز A^- هي αC مول ، M^+ هي αC أيضا وكمية المادة الغير متفككة هي $C(1 - \alpha)$ مول ، وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت التفكك يمكن إيجاده بهذه العلاقة :

$$K_a = \frac{C_{M^+} \times C_{M^-}}{C_{MA}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad -18$$

وعند ثبوت الحرارة فإن قيمة K_a ثابتة . وعند تغير (C) فإن (α) يجب أن تتغير حتي تجعل قيمة K_a ثابتة والمعادلة (18) تبين تغير درجة التفكك مع التركيز والتي نعبر عنها بقانون أوستفالد للتخفيف (Ostwald Dilution law) . هذه المعادلة تطبق فقط او مسموح بها للالكتروليت الضعيف مثل الأحماض العضوية والقواعد الضعيفة .

مثال : وجد مكافئ التوصيل لمحلول حمض الخليك تركيزه 1.028×10^{-3} هو 0.004815 أوم⁻¹ متر² عند 25° م . مكافئ التوصيل للمحلول عند تخفيف ما لانتهائي وجد 0.03906 أوم⁻¹ متر² ، أحسب ثابت التفكك للحمض عند هذا التركيز .

بتفكك حمض الخليك تبعا لهذه المعادلة



وثابت التفكك للحمض يعطي بهذه العلاقة

$$K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \times C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

وتبعا لقانون أوستفالد للتخفيف

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

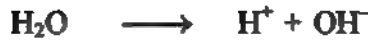
$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_o} = \frac{0.004815}{0.03906} = 0.1232$$

وحيث ان تركيز (C) للحمض هي 1.028×10^{-3} مول/ لتر بالاستبدال لنم C, α في المعادلة السابقة نحصل علي :

$$K_a = \frac{(0.123)^2 (0.001028)}{(1 - 0.123)} = 1.78 \times 10^{-5}$$

مثال : قيمة التوصيل النوعي للماء النقي عند 25° م هي 58×10^{-7} أوم⁻¹ متر⁻¹ . والتوصيل الايوني عند تخفيف لانتهائي للايونات OH^- والايروجين H^+ هي 0.019850 ، 0.034982 أوم⁻¹ متر² علي الترتيب وكثافة الماء عند هذه الدرجة هي 0.9971 جرام/سم³ . أحسب التوصيل الايوني للماء .

من المعلوم ان الماء اليكتروليت ضعيف ويتفكك الي



ولإيجاد درجة التفكك (a) للماء ، مطلوب $\Lambda_v = \Lambda_\infty V$ ، بينما $\Lambda_v = \Lambda_\infty = V$ حيث (V) الحجم بالتر المكعب المحتوي علي واحد جرام مكافئ للماء وبحسب كالتالي.

$$V = \frac{18.02}{0.9971} = 18.08 \text{ Cm}^3 = 18.08 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

ولحساب Λ_v $10^{-10} \times 1.05 = 10^{-6} \times 18.08 \times 10^{-7} \times 58 = \Lambda_v$ أوم 10^{-10} متر² ،
ومكافئ التوصيل Λ_∞ (equiv. Conductance) التوقعة للتأين الكامل للماء .

$$\Lambda_\infty = \lambda_+^0(\text{H}^+) + \lambda_-^0(\text{OH}^-)$$

$$= 0.034982 + 0.019850 = 0.054832 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2$$

∴ درجة التفكك للماء عند هي $10^{-3} \times 1.028$ مول/ لتر بالاستبدال القيم α ، C في المعادلة السابقة نحصل علي 25°م.

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \frac{1.05 \times 10^{-10}}{0.054832} = 1.9 \times 10^{-9}$$

والمولارية للماء يمكن تعيينها بالملاقة

$$C = \frac{1000}{18.02} = 55.49 \text{ mole/litre}$$

اذا التركيز الايوني

$$\text{CH}^+ = \text{COH}^- = \alpha C = 55.49 \times 1.91 \times 10^{-9} = 1.05 \times 10^{-7}$$

والحاصل الأيوني للماء يمكن إيجاده

$$K_w = \text{CH}^+ \times \text{COH}^- = (1.05 \times 10^{-7})^2 = 1.1 \times 10^{-14}$$

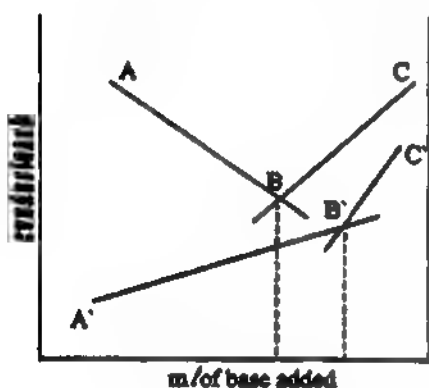
ولهذا الفرض فإن قيمة K_w للماء دائما تؤخذ القيمة 10^{-14}

iii - المعايرة بواسطة قياس التوصيل Conductometric titration

قياس التوصيل يمكن تطويره لتمييز النقطة النهائي للمعايرة وهذه الطريقة تتمثل بأخذ حجم معلوم من حمض في خلية توصيل لها مقاسه ومعلومة . ثم نضع محلول معاير قاعدي في السحاحة . بعد اضافة كمية من السحاحة علي الحامض يقلب جيدا المحلول . ثم تقاس قيمة المقاومة بعد كل اضافة من المحلول القاعدي ويرسم الاتصالية ($\frac{1}{R}$) مقابل

الحجم الموافق من السحاحة المضاف . نجد تغير الاتصالية يمثل خط مستقيم . من المهم أخذ عدة نقاط قياسية من ستة لثمانية قراءات لتغطية المنطقتين قبل وبعد نقطة التفاعل . ولرسم خطي التبادل المتداخلين . فإن نقطة التلاقي بينهما تسمى بنقطة التبادل . وبأخذ محلول مخفف فإن الخط يكون غير مستقيم . وسلوك المنحنيات تعتمد علي طبيعة المعايرة كما هو مبين في الحالات الآتية :

1 - قاعدة قوية مع حمض قوي : فعندما نعاير يد كل مقابل هيدروكسيد الصوديوم



شكل (12) معايرة حمض وقاعدة قوية

ويرسم التغير في الاتصالية مقابل حجم هيدروكسيد الصوديوم المضاف كما هو مبين في الشكل (12) . قبل إضافة القاعدة فإن محلول الحمض له محتوى عال في التحرك للأيونات حيث يعطي المحلول قيمة عالية في التوصيل . وبمرور عملية المعايرة فإن بعض من أيونات الأيدروجين (H^+) ستتحول مع (OH^-) لتكوين ماء ، و Na^+ المتبقي له قيمة توصيل أقل (المستبدل من

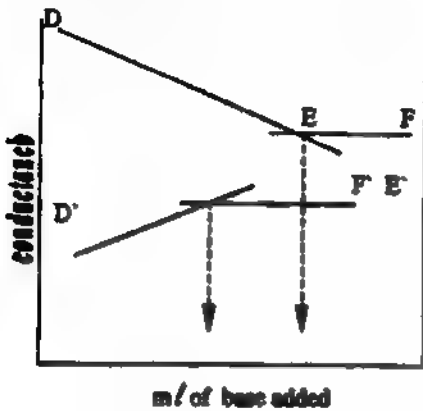
الأيدروجين في المحلول) حتي الوصول الي نقطة معينة (أدنى) في التوصيل ، وباستخدام عملية الإضافة بعد نقطة التبادل تحدث زيادة في قيمة التوصيل نتيجة لوجود (OH^-) .

من الشكل نجد أن المنحنى (AB) تمثل التوصيل للحمض والملح بينما BC تمثل التوصيل للقاعدة والملح . وعند النقطة (B) لا يوجد زيادة من الحمض ولا من القاعدة ولذلك تمثل نقطة التبادل أو النقطة النهائية .

2 - حمض ضعيف مع قاعدة قوية : من الشكل السابق (12) نجد أن AB' تمثل

منحنى التوصيل للحمض الضعيف والملح ، بينما $B'C'$ تمثل القاعدة القوية نظرا لوجود OH^- (الهيدروكسيل القوي) والملح . وحيث أن الحمض ضعيف فإن قيمة الاتصالية له صغيرة وتزداد بزيادة Na^+ أيون في المحلول والملح CH_3COO^- . وعند نقطة النهاية تزداد قيمة التوصيل بزيادة أيون الهيدروكسيل في الماء والذي يعطي قيمة عالية في التوصيل والتي لا تستهلك .

3 - حمض قوي وقاعدة ضعيفة : كما في معايرة يد كل مع هيدروكسيد الأمونيوم



شكل (١٣) معايرة حمض قوي وقاعدة ضعيفة

منحني (DEF), (D'E'F') كما في معايرة حمض الخليك الضعيف وهيدروكسيد الأمونيوم الضعيف أيضا وقياسات التوصيل تؤهلنا لتحليل مخلوط من حمض قوي مثل يد كل . وحمض ضعيف مثل حمض الخليك بإيجاد قيمة التوصيل للمخلوط لمعطى نقطتين متداخلتين . النقطة الأولى تعطي يد كل في المخلوط والفرق بينهما (بين الأولى والثانية) لتعطي مكافئ حمض الخليك.

4 - تفاعلات الترسيب: المعايرة الداخلية لتفاعلات الترسيب يمكن تعيينها بواسطة قياسات التوصيل مثال . عند معايرة كلوريد البوتاسيوم مع نترات الفضة فإن كلوريد البوتاسيوم سوف يستبدل بكمية مكافئة من نترات الفضة تبعاً للعلاقة الآتية .



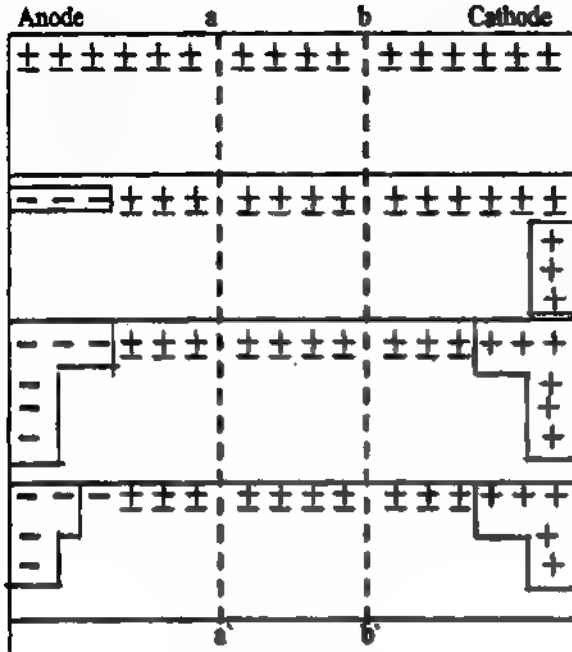
فإننا نلاحظ أن قيم التوصيل تظل ثابتة غالباً ، حتى نقطة النهاية . وبعد نقطة النهاية (التبادل) وبإضافة كمية من نترات الفضة فإنها تعطي ارتفاع مفاجئ في التوصيل . ويمكن تعيين كبريتات المنسيوم مع هيدروكسيد الباريوم ، وهكذا .

الهجرة الأيونية (هجرة الأيونات). The migration of ions

بالرغم من أن الأيونات في المحلول تهجر بسرعات مختلفة إلا أنها تفقد شحنتها عند الاقتراب المنعوسة في المحلول تحت تأثير مجال كهربائي كما هو مبين من قانون فاراداي .

والشكل المبسط (14) والذي يوضح خلية تحتوي على محلول اليكترولتي يتكون من مجموعات موجبة مساوية للمجموعات السالبة (كاتيونات = أنيونات) والخلية تنقسم إلى ثلاثة حجرات (أقسام) بحواجز مسامية (aa') (bb') والتي تمنع تيارات الحمل ولكن

(9) الكيمياء الكهربائية



شكل (14) بين الهجرة الأيونية

يسمح للأيونات أن تنتقل إلى حجرات الأنود أو الكاثود . حالة الأيونات قبل التحلل الأيوني يمكن تشبيهها بالرقم واحد (I) يوجد 16 جزئ كل 6 في كل حجرة خارجية وأربعة في الوسط واعتبر الحالات الآتية :

I - نفترض كاثيونات لها فقط المقدرة على التحرك تحت تأثير فوق الجهد

المطبق وثلاثة فقط تحركوا من اليسار لليمين . كما هو مبين في الجزء (II) . فنجد انه بالرغم من انتقال ثلاثة كاثيونات فقط فإن كمية مكافئة للأيونات يحدث لها فقد شحنة عند القطب المنوط له . علي ذلك ، التركيز في حجرة الكاثود يتغير ولكن يوجد هبوط بثلاثة جزيئات في حجرة الأنود .

2 - لو ان الكاثيونات والانيونات تحركوا في المحلول بسرعة متساوية . ثلاثة كاثيونات تتحرك تجاه اليمين وثلاثة انيونات تتحرك لتعبر القاطع في اتجاه اليسار إلى الأنود . والحالة الوضعية للمحلول كما هو مبين بالخط (III) . كمية مكافئة من الكاثيونات والانيونات حدث لها فقد للشحنة وبالتالي التركيز في كلا الأجزاء حدث لهما أيضا هبوط بنفس القدر (ثلاثة جزيئات) .

3 - لو اثنين من الكاثيون تحركا في اتجاه واحد مع ثلاثة انيونات تحركت في الاتجاه المعاكس . ولهذا فإن معدل السرعة الأيونية بنسبة 2 إلى 3 . والنتيجة كما هو واضح في الخط IV .

Transport number

أعداد الحمل

لو أن الرمز (u_+) سرعة الكاتيونات و (u_-) سرعة الأنيونات في نفس المحلول وتحت نفس الظروف . وأن كمية الكهرباء التي تمر سوف تتناسب للمجموع ($u_+ + u_-$) والكمية المحمولة أو المنتقلة لكل أيون تتناسب مع سرعته بمعنى u_+ , u_- في كل حالة وجزئية التيار الكلي المحمول بواسطة الأيونات يسمى بعدد الانتقال ويعطى بالعلاقة .

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{and} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad -19$$

حيث كلا من t_+ , t_- هما العدد الحمل للكاتيون والانيون علي التوالي للمحلول

وبقسمة ($\frac{t_+}{t_-}$) نحصل علي :

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} \quad -20$$

أي أن أعداد الانتقال للأيونات تتناسب مباشرة مع سرعتها المطلقة وعند $t_+ = t_-$ كلا الايونات ستكون متساوية في انتقال التيار والمجموع لكلا العددين يجب ان يكون ساويا للوحدة أي أن :

$$u_+ + u_- = 1 \quad -21$$

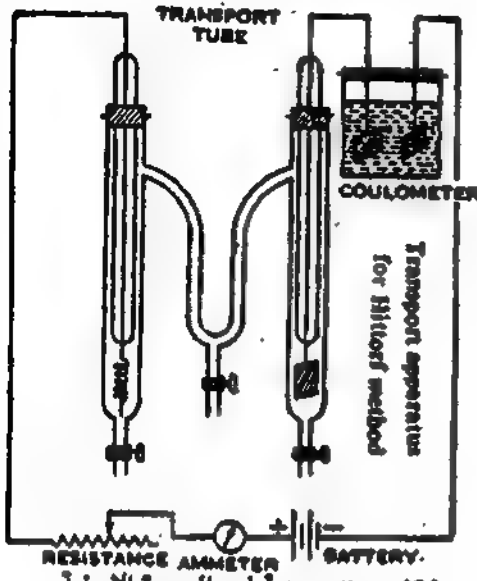
وشرح النتائج في شكل (14) . عندما تكون النسبة $\frac{u_+}{u_-} = \frac{2}{3}$ يوجد اثنين مكافئ

للالكتروليت من حجرة الأنود ناتج من هجرة الكاتيونات بينما في حجرة الكاثود ثلاثة مكافئ فقدوا ناتج من هجرة الأنيونات وعلي الرغم يكون العدد المكافئ للالكتروليت المزاح من أي حجرة خلال مرور التيار يتناسب مع سرعة التحرك للأيونات الخارجة منه .

$$\frac{\text{No of equivalent lost from anode compartment}}{\text{No of equivalent lost from cathode compartment}} = \frac{\text{speed of cations}}{\text{speed of anion}} = \frac{u_+}{u_-} \quad -22$$

هذين التعبيرين يكونان القاعدة لايجاد الهجرة عمليا للعدد المنتقل بواسطة الطريقة المقترحة الآتية .

1 - طريقة هيتروف (Hittrof method) : الأجهزة كما هو مبين بالشكل



شكل (١٥) مظهر جهاز القياس الكهربائي

(15) يتكون من أنبوبة انتقال متتالية مزودة بجهاز كولوميتر من الفضة (لقياس فرق الجهد) متصل ببطارية خلال مقاومة متغيرة . وكما هو واضح يوجد جهاز ملليمتر في الدائرة لضبط قيمة التيار عند أي لحظة خلال مرور التيار في الأنبوبة . وأنبوبة الترحل (Transport tube) - جهاز قياس للعدد المرحل ، يتكون من ثلاث حجرات حجرة الكاثود وحجرة الأنود ، حجرة الوسط وتستخدم الأقطاب في هذه التجربة من المعادن معتمدة على طبيعة محلول التجربة . ويستخدم

الكاثود على هيئة صفحة (شريحة) بينما قطب الأنود من سلك حارزوني . وكلا القطبين يغمسين بمحلول اليكتروليتي معلوم التركيز للمادة المراد تعيينها ويمرر التيار في المحلول لمدة ساعتين ليغطي تقيير ملموس حول الأقطاب . ويفصل التيار ثم يؤخذ ويجمع المحلول من أحد الحجرات أو يجمع كل واحد على حده ، يوزن ثم يحلل . وكمية الكهرباء المارة خلال المحلول تعيين من الزيادة في الوزن الكاثود من مقياس فرق الجهد . بعد التحلل للمحلول الجزء الثالث في الوسط يجب ان يمين حيث تجد تركيزه ثابت لا يتغير كما كان في أول التجربة .

مثال : محلول يحتوي 10.06 جرام من كبريتات النحاس في 100 جرام وضع هذا المحلول بين قطبين من النحاس للتحليل لبعض الوقت ، وبعد التحاليل أظهرت ترسيب 1.0205 جرام فضة في الكولوميتر (مقياس فرق الجهد) ، 54.565 جرام من محلول الأنود وجدت تحتوي 5.726 جرام من كبريتات النحاس . احسب عدد الحمل لأيون النحاس ولأيون الكبريتات Cu^{++} ، SO_4^{--} .

(9) الكيمياء الكهربائية

Before electrolysis

$$\text{Weight of CuSO}_4 = 10.06 \text{ g}$$

$$\text{Weight of water in solution} = (100 - 10.06) = 89.94 \text{ g}$$

After electrolysis

$$\text{Weight of CuSO}_4 = 5.726 \text{ g}$$

$$\text{Weight of water in solution} = 54.565 - 2.725 = 48.839 \text{ g}$$

$$\text{Weight of CuSO}_4 \text{ associated} = \frac{89.94 \times 5.726}{48.859} = 10.54 \text{ g}$$

$$\text{Increase in weight of CuSO}_4 = 10.54 - 10.06 = 0.48 \text{ g}$$

$$\text{Increase in weight of CuSO}_4 \text{ in solution} = \frac{0.48 \times 2}{156.6} = 0.00601 \text{ equiv.}$$

The total current passed in the cell is given by 1.02005 g

$$\text{Of silver or equivalent} = \frac{1.0205}{107.87} = 0.00946 \text{ equiv.}$$

هذا العدد يعني لو لم يحدث هجرة للنحاس من الأنود ، تحدث زيادة في الوزن للقيمة
 $\text{Cu}^{+2} = 0.00946 - 0.00601 = 0.00345 \text{ equiv.}$

But actual increase = 0.00601 equivalent

والنقص في تركيز النحاس في محلول الأنود يؤدي الي هجرة أيون النحاس Cu^{+2}
 $= 0.00946 - 0.00601 = 0.00345$ مكافئ .

Transport number of Cu^{+2} ion (t_+)

$$= \frac{\text{No of equiv. of Cu lost in anode compartment}}{\text{No of equiv. of metal deposited on the cathode in compartment}}$$

$$= \frac{0.00345}{0.00946} = 0.365$$

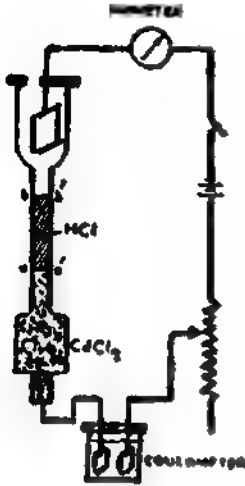
Finally then (t_-) of $\text{SO}_4^{--} = 1 - 0.365 = 0.635$

Moving boundary method

طريقة الحدود المتحركة

هذه الطريقة وضعت لدراسة معدل تحرك حد بين محلولين أيونين مفضلًا ذلك علي تعيين تغير التركيز عند الأقطاب لو هذا هو المطلوب لاجتاد العدد المتنقل لأيون قدر الأيدروجين في يد كل علاوة علي ذلك نأخذ محلول آخر اليكتروليتي (ويعتبر دليل اليكتروليتي) مثل كلوريد الكاديوم والذي يحتوي علي أيون مشترك مع الحمض . كلا

(9) الكيمياء الكهربائية



شكل (16) جهاز قياس الانخفاض
بطريقة الحد المتحرك

المحلولين يوضعان في أنبوبة عمودية منتظمة كما في الشكل (16) بدون خلط نجد حد واضح ناتج بين الاثنين عند aa' . وأيون الأيدروجين يملك حرية أكبر من أيون الدليل Cd^{+2} . وعند مرور التيار خلال الأنبوبة ، فإن أيونات الأيدروجين (H^+) تتحرك لأعلى تجاه القطب الكاثود وتتبع بمرور حركة بطيئة لأيون Cd^{+2} محافظاً على حركة الحد الواضحة .

وهذه الطريقة تعطي نتيجة صحيحة لأعداد الحمل لأن المحلولين لا ينتشران خلال التجربة وبطل واضح . ولشرح هذا نعتبر شدة مجال كهربائي

أي جهد مقاس عند مسافات $\frac{dE}{dX}$ فولت / متر في الأنبوبة . وإن القوة المؤدية لتحرك الأيونات تتناسب مع المجال الكهربائي والذي يعطي بقانون أوم $iR = \frac{dE}{dX}$ حيث (I) كثافة التيار (التيار / وحدة المساحة لمقطع الأنبوبة) ، R = مقاومة المحلول والمعادلة تعدل بهذه الطريقة .

$$\frac{dE}{dX} = \frac{i}{L} \quad -23$$

حيث (L) التوصيل للمحلول . بينما نشاط الأيدروجين (H^+) أعلى من أيون Cd^{+2} . محلول كلوريد الكادميوم أدنى من الحد وأقل توصيل من محلول حمض الهيدروكلوريك الذي يملأ الحد . ومن الواضح أيضاً أن شدة المجال الكهربائي لمحلول كلوريد الكادميوم أكبر من شدة المجال الكهربائي لحمض الأيدروكلوريد . لذلك لو أن أيون الأيدروجين (H^+) يتخلف وراء الحد . والمجال القوي سوف يحملهم حتي يلتصقوا بالسطح الفاصل ولو أن أيون الكادميوم Cd^{+2} ينتشر لأعلى السطح الفاصل لطرف المحلول الأقل في المجال فإنه سوف يحركه الي الخلف مرة أخرى للسطح الفاصل . وتسمى هذه العملية (تأثير التعديل) . مما يجعل الحد الفاصل دائماً ثابت وواضح والشرح والتوضيحي للجهاز كما هو مبين :-

قطب الكاثود أعلى ويتكون من شريحة من البلاتين بينما الأنود في القاع وهو قطعة (سلك) من معدن الكادميوم . وعند مرور التيار في الدائرة يجد أيون الأيدروجين (H^+)

(9) الكيمياء الكهربائية

يتجه لأعلى ويظهر علي هيئة غاز الايدروجين عند قطب الكاثود . وأيون الكاديوم Cd^{+2} يأخذ مكانه ويتكون أسفل عند القطب الانود ، ولهذا فإن السطح الفاصل (الحد) يتحرك مع سرعة أيون الايدروجين (H^+) في محلول (يد كل) المخفف . أيونات الكاديوم سوف يجهز بواسطة الانود ويكون كاف لصيانة زيادة الكاديوم (محلول الدليل) . ومن السهل حساب العدد المنتقل للايدروجين علي هذا النحو .

نفترض ان الحد يتحرك من aa' الي bb' خلال مرور (Q) كولوم كما هو مقاس بمقياس الجهد (خلية الفضة). والمسافة المرحلة aa' الي bb' مساوية m والمساحة مقطع الأنبوبة $(a) = m^2$. لذلك يكون الحجم المرتد للخارج بواسطة الحد (السطح الفاصل) $m^3 \times \ell$ مساويا لواحد فاراداي (96500 كولوم) ، كمية التيار التي تمر خلال الحد الملحوظ المتحرك هي $\frac{\ell \times am^3}{Q}$ وبمعنى آخر . لو أن واحد فاراداي لتيار يمر فالكمية المحمولة بواسطة (H^+) تكون مساوية للعدد المنتقل [بمعنى (t_+) فاراداي] اذا g, t المكافئ لأيون الايدروجين يجب ان يمر عند أي نقطة في الاتجاه لأعلى . ولو ان جرام من الحمض (مكافئ/ لتر) فان الحد الفاصل سيتحرك خلال حجم قدره $(t_+ \times 10^{-3} / m^3)$ ويجب ان يساوي $m^3 \times \frac{F \times \ell \times a}{Q}$ ولهذا

$$\frac{t_+ \times 10^{-3}}{Q} = \frac{F \times \ell \times a}{Q}$$

$$\therefore t_+ = \frac{F \times \ell \times a \times C}{Q \times 10^{-3}} \quad -24$$

مثال : في تجربة الحد المتحرك يحتوي 0.1 غ محلول من حمض الهيدروكلوريك ويستخدم كلوريد الكاديوم كدليل . 3 مللي أمبير تمر خلال الانبوبة المنتظمة الشكل 0.3 $\times 10^{-4} m^2$. والزمن اللازم المذيب يؤخذ لترحيل الحد الفاصل لمسافة 3.1×10^{-2} متر واحد كانت واحد ساعة . احسب العدد المنتقل لأيون الأيدروجين (H^+) والكلور (Cl^-) . تركيز ايون الايدروجين (C) = 0.1 جرام مكافئ / لتر
كمية الكهرباء التي تمر خلال الجهاز (Q) = تيار (أمبير) \times الزمن (ثانية) :
 $= 60 \times 60 \times 0.003 =$

والمسافة المقرحة بواسطة الحد الفاصل (ℓ) $= 3.1 \times 10^{-2}$ متر .

المساحة لمقطع الانبوبة (a) $= 0.3 \times 10^{-4} \text{ م}^2$.

بالاستبدال لهذه القيم في المعادلة (24) ، لايجاد عدد الانتقال لأيون الهيدروجين .

$$t_{\text{H}} = \frac{96500 \times 3.1 \times 10^{-2} \times 0.3 \times 10^{-4} \times 0.1}{0.003 \times 60 \times 60 \times 10} = 0.831 = 0.831$$

وأيون الكلور المتنقل $= 1 - 0.831 = 0.169$

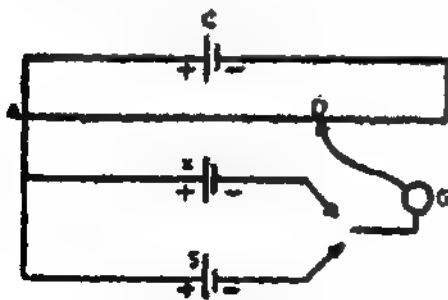
بعض قيم العدد المتنقل للكاتيونات في محاليل اليكترولítica عند تركيزات مختلفة عند 25م في الجدول (6) .

Table (6) Transference numbers of cations at 25°C.

Concentration g. equiv. / l	HCl	LiCl	NaCl	KCl	AgNO ₃
0.01	0.834	0.329	0.392	0.490	0.465
0.02	0.831	0.326	0.390	0.490	0.465
0.05	0.829	0.321	0.388	0.490	0.466
0.1	0.827	0.317	0.385	0.490	0.468
0.2	0.825	0.311	0.382	0.489	-
0.5	-	0.300	-	0.489	-

وبلاحظ من الجدول (6) ان عدد الحمل يختلف لفترة معينة لتركيز الاليكتروليت . هذا مما يؤدي للحقيقة أن سرعة الايونات لا تكون ثابتة ولكن تختلف مع تركيز المحلول .

Measurement of emf



شكل (17) قياس القوة الدافعة الكهربائية

قياس القوة الدافعة الكهربائية

القوة الدافعة الكهربائية يمكن قياسها بوسائل أجهزة فرق الجهد . ولمفهوم ذلك كما هو موضح في الشكل (17) يتكون من خلية التجربة (C) ثابتة القوة الدافعة الكهربائية ، متصلة عبر موصل (AB) عال المقاومة . والخلية (X) المراد تعيينها متصلة بالطرف (A) وخلال جلفانومتر (G) متصلة عند (D) والتي

يمكنها التحرك علي طول (AB) والخلية (X) والوضع (D) يضبطان حتى يصل لعدم

(9) الكيمياء الكهربائية

مرور تيار خلال الجلفانومتر . والمسافة بين D, A يمثل الجهد للخلية ، وتساوي تمام للقوة الدافعة الكهربائية لخلية التجربة (X) عند (E_X) .

وباستخدام مفتاح مناسب تستبدل الخلية (X) بخلية قياسية (S) معلومة القوة الدافعة الكهربائية ، والاتصال يضبط حتى نقطة اتزان اخري D' والجهد الكلي بين D' , A يكون مساويا E_S . أي أن :

$$\frac{d_X}{d_S} = \frac{\text{fall of potential between A and D}}{\text{fall of potential between A and D'}}$$

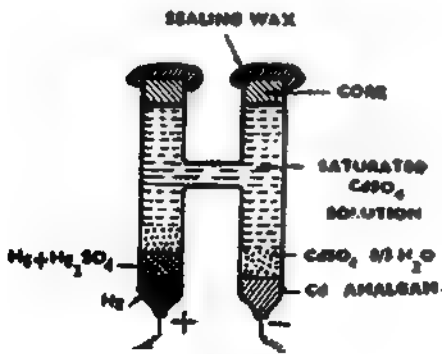
$$\frac{d_X}{d_S} = \frac{\text{length AD}}{\text{length AD'}} \quad -25$$

وبالتالي يمكن حساب (emf) للخلية .

The Weston standard Cell

خلية ويستون القياسية

خلية ويستون القياسية هي الشائعة والتي تستخدم لقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلايا أخرى غير معلومة (emf) . حيث emf للخلية ثابتة لمدة طويلة والتي لها معامل حرارة صغيرة (أي أن القوة الدافعة الكهربيه تقل بكمية صغيرة تقدر (4.06×10^{-5}) فولت /درجة حرارة ارتفاع) .

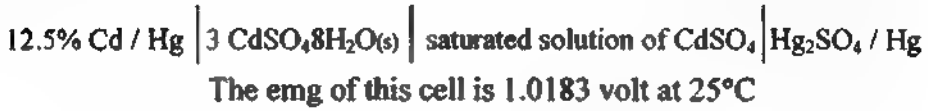


شكل (١٨) : خلية ويستون القياسية

والشكل العام لخلية ويستون كما هو موضح في الشكل (18) وهي علي شكل (H) مصنوعة من انبوبة زجاجية تحتوي في كل ذراع واحد من الاقطاب مملوءه خلاله بالاليكتروليت . متصل بمعدن نشط مصنوع من سلك بلاتيني ومتصل بقاع الذراع . والقطب السالب يتكون من مملغم الكاديوم ، المحتسوي 12.5% كاديوم بالوزن ، والقطب الموجب

يتكون من زئبق بعجينة من كبريتات الزئبقوز والزئبق . وفوق كلا القطبين يغطي (يرش) ببعض بلورات من كبريتات الكاديوم 8 ماء .

وتملأ الخلية بمحلول مشبع من كبريتات الكاديوم وتقفل الخلية بسداده وتلحم بالشمع والغرض من رش بللوات من كبريتات الكاديوم 8 ماء لحفظ ثابت التشبع مع درجة الحرارة والخلية كالآتي :



العلاقة بين الشغل الكهربى والطاقة الحرة Relation between electrical work and free energy

علاقة الديناميكا الحرارية الآتية

$$-\Delta G = W_{\max} - P\Delta V$$

تبين النقص في الطاقة الحرة ($-\Delta G$) للنظام حيث انها تساوي أقصى شغل يمكن عمله بواسطة النظام (لو اجري هذا النظام انعكاسيا) مطروحا من الشغل (حاصل ضرب التغير في الحجم في الضغط) .

فعمد ثبوت الضغط ودرجة الحرارة نحصل على :

$$-\Delta G = W_{\max}$$

وبذلك فان الانخفاض في الطاقة الحرة مساويا لكمية اقصى شغل مبذول أجرى بواسطة العملية لايشتمل (الضغط \times الحجم = الشغل $P\Delta V$) . وكمية الشغل يعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام والذي يجب عمله عكسيا .

تفاعل الخلية يمكن ان يوضح بالمعادلة الآتية :



فإنه من الممكن اجراء هذا التفاعل عكسيا بوضع بطارية حيث يكون قطب الزنك مغموس في محلول يحتوي على ايونات الزنك وقطب الايدروجين يغمس في محلول يحتوي على ايون الايدروجين . وكلا المحلولين متصلين ببعضهما بواسطة لوح مسامي . هذه البطارية يمكن ان تشغل موتور (ماكينة) أو تعمل شغل يمكن قياسه .

الشغل الكهربى الحادث بواسطة التفاعل في الخلية يمكن حسابه بقياس (I) الفولت بواسطة بوتنشوميتر (مقياس للجهد) تحت ظروف خاصة عمليا عند عدم مرور تيار (ii) كمية الكهرباء . فلو ان الخلية تنتج قوة دافعة كهربية $E = (\text{emf})$ ومزودة بكمية من الكهرباء Q . ∴ شغل الكهرباء المقيس يكون " . وكل مكافئ تفاعل (Q) يكون مكافئ او

(9) للكيمياء الكهربية

مساوي لفاراداي (F) . ولهذا n مكافئ يجب ان يساوي nF أي $Q = nF$. ولهذا عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة يكون حاصل الشغل الكهربي المعطى من أي تفاعل خلية هو nFE . هذا الشغل الكهربي لا يشتمل علي (PΔV) - الضغط - الشغل الحجم) وتكون وحدات الطاقة (جول / مول). زيادة علي ذلك ، عندما يكون الشغل الكهربي اقصى ما يمكن ، والخلية تعمل بصورة عكسية ، فيكون النقص في الطاقة الحرة (ΔG) يجب ان يساوي الشغل الكهربي المبذول ولهذا نحصل علي :

$$- \Delta G = nFE \quad -28$$

والمعادلة (28) تكون مهمة جدا لحساب التغير في الطاقة الحرة في التفاعل الكيميائي ببساطة بقياس جهد الخلية عند استمرار التفاعل في الخلية عند أي لحظة .
والجدول (7) يعطي العلاقة بين العلاقات للقوة الدافعة الكهربية emf والتغير في الطاقة الحرة ΔG .

Table (7): Relation between signs of emf and ΔG

Reaction types	ΔG	Emf
1. Spontaneous (the reaction proceeds in the forward direction)	-	+
2. Non spontaneous (the reaction occurs in the reverse direction)	+	-
3. Equilibrium.	0	0

مثال : احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الحادث في خلية دانيال



حيث emf للخلية تساوي (1.107 Volts)



في هذا التفاعل اثنين الكترون سينتقلان من القطب الشمال الي القطب اليمين ولهذا n = 2 وحيث $F = 96500 \text{ C}$, $E = 1.017 \text{ Vs}$ استبدل او بالتعويض في المعادلة الاتية :

$$\Delta G^{\circ} = - n F E^{\circ} / 10^3 = - \frac{2(96500)(1.017)}{10^3} = - 213.65 \text{ kJ.}$$

والسالب في القيمة يدل على استمرار العملية (بتلقائية) في الاتجاه الامامي .

EMF of Reversible electrode القوة الدافعة الكهربائية للقطب الأنعكاسي

يعتمد الجهد في الخلية على التركيز أو مباشرة على النشاطية للكواشف المتغيرة ، والتغير فيها يمكن حسابه من معرفة العلاقة بين الطاقة الحرة والنشاطية .

فناخذ التفاعل الكهربائي للخلية حيث أن التفاعل الحادث هو :



حيث أن (A, B, C and D) الكواشف ويمكن اختلاف تركيزها . يمكن أن تكون

غازات أو جزيئات في المحلول . ويكون التغير في الطاقة الحرة بعلاقة النشاطية هي :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303 RT \log \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b} \quad -29$$

حيث (ΔG°) الفرق في الطاقة الحرة للمواد الناتجة والمتفاعلة عندما تكون كل

الكواشف في الحالة القياسية ، بمعنى أن نأخذ النشاطية مساوية للوحدة . بينما $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

وبالتعويض في المعادلة (28) نحصل على :

$$nFE = -nFE^\circ + 2.303 \log (a_C)^c (a_D)^d / (a_A)^a (a_B)^b \quad -30$$

$$E = E^\circ + 2.303 \left(\frac{RT}{nF} \right) \log \{K\} \text{ (at } 25^\circ \text{C)} \quad -31$$

$$\text{Or } E = E^\circ - \frac{0.05919}{2} \log [K] \text{ at } 25^\circ \text{C} \quad -32$$

حيث (n) عدد الإلكترونات المنتقلة خلال التفاعل ، K - ثابت الاتزان للتفاعل

والمعادلتين (31,32) ، هما معادلتان لأشكال مختلفة لمعادلة (نيرنست للخلايا) (Nernst

equation) ومعادلة نيرنست تربط القوة الدافعة الكهربائية للقيمة القياسية E° ونشاطية

الكواشف التي يعتمد عليها تفاعل الخلية ، وعندما تكون النشاطية للمواد المتفاعلة والمواد

الناتجة مساوية للوحدة فإن $E = E^\circ$. وعند حالة الإتزان . عند ثبوت الحرارة فإن ΔG

= 0 . بالتعويض في المعادلة (30) نحصل على :

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log [K] \quad -33$$

$$\text{Since } \Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad -34$$

$$-nFE^\circ = -2.303 RT \log [K] \quad -35$$

$$\text{or } + E^\circ = + 2.303 RT \frac{RT}{nF} \log [K] \quad -36$$

وجملة يمكن حساب ثابت الاتزان عندما تكون المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في الحالة القياسية وعند الاستبدال في المعادلة (36) .

اعتبر ثانيا خلية دانيال للتفاعل



حيث التفاعل يكون في هذه الصورة



وتكون emf لهذه الخلية بهذا الشكل

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}} \times a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}} \times a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

حيث التغير في عدد الالكترونات = اثنين . ومن المعلوم ان نشاطية أو فعالية كل من Zn و Cu تؤخذ بالوحدة ولهذا

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad -37$$

ويمكن إعادة توزيعها علي الشكل

$$E = E_1 - E_2 = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{RT}{nF} (\ln a_{\text{Zn}^{++}} - \ln a_{\text{Cu}^{++}})$$

$$= (E_1^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{++}}) - (E_2^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{++}})$$

$$\text{and} \quad E_1 = E_1^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{++}}, E_2 = E_2^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{++}}$$

حيث كلا من E_1, E_2 تبين جهد الأكسدة لكل من الزنك والنحاس علي التوالي،

$E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$ جهد القطب القياسي وعلي الاخص : جهد الأكسدة لنوع واحد لقطب

انعكاسي ممثل بالشكل M/M^{+} وتكتب المعادلة له :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{+}}}{a_M} \quad -38$$

وحيث $a_m = 1$

$$\therefore E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log a_{M^{+}}$$

وبمعلومية النشاطية (الفعالية) M^{+} وجهد القطب القياسي اذا من الممكن حساب

جهد القطب الانعكاسي .

مثال : أحسب (emf) للخلية الآتية :



عند 25°م تفاعل أقطاب التفاعل مع جهد القطب القياسي يكون :



من التفاعل نجد أن التغير في عدد الانتقال واحد فقط $n = 1$ والقيمة $\frac{2.303RT}{F}$

عند 20°م تصبح 0.05915 .

$$\begin{aligned} E_L &= E_L^\circ - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \\ &= -0.222 - 0.05915 \log \frac{1}{0.05} \\ &= -0.299 \text{ Volts (oxidation potential)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_R &= E_R^\circ - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= -0.771 - 0.05915 \log \frac{0.02}{0.1} \\ &= -0.812 \text{ (reduction potential)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} = -0.299 + 0.812 \\ &= +0.513 \text{ V} \end{aligned}$$

مثال : في خلية دانيال



احسب ثابت الاتزان إذا علم أن $n = 2$ عند 25°م .

لحساب ثابت الاتزان نأخذ المعادلة الآتية :

$$E^\circ = \frac{2.303RT}{F} \log K$$

و ثابت الاتزان هو

$$K = \frac{a_{Zn} \times a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu} \times a_{Zn^{2+}}}$$

وبمعلمية أن $Zn = 1$, $Cu = 1$ فعاليتها مساوية للوحدة فإن :

$$K = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}, \quad E^{\circ} = 1.10 \text{ V}$$

$$\therefore K = \frac{0.05915}{2} \log K$$

$$K = 1.7 \times 10^{37}$$

تدل القيمة العالية لثابت الاتزان ، عندما يوضع الزنك في محلول يحتوي علي أيون نحاس فإن الأخير يستبدل ليصبح معدن حتي تصبح قيمة أيونات النحاس تكاد تكون منعدمة . :

Measurement of electrode

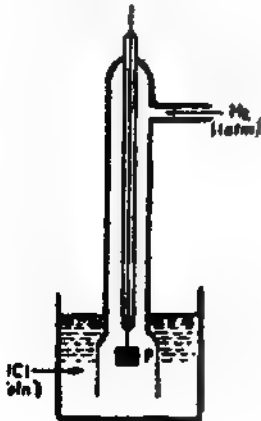
قياس جهد القطب

جهد القطب يمكن قياسه بشرطه وضعه مع قطب آخر قياسي حيث يكون له قيمة معلومة الجهد ويحسب الجهد الكلي للخلية وبمعلمية الآخر تحسب قيمة القطب المراد تعيينه . ويوجد نوعان من الأقطاب القياسية .

Standard Hydrogen Electrode

أولهما : القطب الهيدروجيني القياسي

كما هو واضح من الشكل (19) يحتوي علي قطعة من البلاتين (أ) مغطاة بالبلاتين



شكل (19) القطب الهيدروجيني

الأسود لامتصاص غاز الأيدروجين . وعملية التغطية تصنع بطريقة التغطية الكهربائية Electroplating من محلول يحتوي علي كلوريد البلاتين وحقيقة يسمى بالقطب البلاتيني وسلك البلاتين يعلق بالقطب ويلحم ويقفل عليه بأنبوبة زجاجية ويؤخذ طرف آخر ليتصل بالخلية والقطب البلاتيني يحاط بأنبوبة خارجية حيث تستخدم لدخول غاز الهيدروجين علما بأن الأنبوبة الخارجية مغموسة في محلول يد كل مخفف . غاز الأيدروجين النقي يضغط باستمرار تحت واحد ضغط جو جزء من

الغاز يمتص بواسطة القطب البلاتيني والجزء الآخر من أيون الأيدروجين يمتص بالمحلول حتي الوصول الي حالة الاتزان بين الغاز الممتص علي سطح القطب وأيون الأيدروجين في المحلول . حيث ان معدن البلاتين يعمل كمعدن خامل لا يدخل في التفاعل

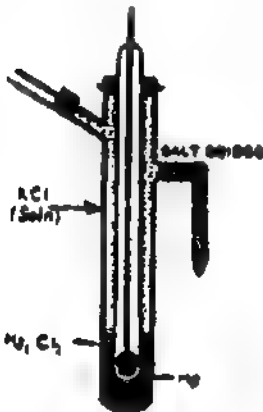


والجهد للقطب الهيدروجيني القياسي يساوي صفر وهذا القطب لا يستخدم كعامل مؤكسد مثل أيون الحديد الثلاثي يمكن اختزاله بواسطة الأيدروجين في وجود البلاتين .

Calomel Electrode

النوع الثاني قطب الكالوميل

هذا عبارة عن نصف خلية ويتكون من أنبوبة زجاجية تحتوي علي سطح من الزئبق



شكل (٢٠) قطب كالوميل

في قاع الأنبوبة مع عجينة من الزئبق Hg وكلوريد الزئبقوز $HgCl_2$ (Calomel) كالوميل فوق سطح الزئبق شكل (20) فوق العجينة محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم مع كلوريد الزئبقوز لعمل اتصال الكهربائي يوجد ذراع به ملح كلوريد البوتاسيوم معجون مع آجار - آجار ليوضع في أي محلول يحتوي علي القطب الكالوميل المتصل بذلك من بلاتين ملحوم بالأنبوبة في مركزها . وجهد القطب الكالوميل مع استخدام القطب الأيدروجيني كمرجع كما هو في الجدول (8) .

Table (8): Oxid - red . potential of calomel electrodes

Calomel electrode		Oxidation potential		Reduction potential	
Sat:	KCl	- 0.2415	Volt	+ 0.2415	Volt
N.	KCl	- 0.2812	Volt	+ 0.2812	Volt
0.1N	KCl	- 0.333	Volt	+ 0.3335	Volt

ولايجاد جهد القطب "A" يزدوج مع قطب آخر قياس ومن معرفة الجهد الكلي .
بحسب جهد القطب القياسي ثم يطرح من المجموع الكلي لجهد الخلية .

$$E_{cell} = E_{calomel} + E_A$$

Application of electrode potential

تطبيقات جهد القطب

1. Determination of valency of ion

1 - ايجاد تكافؤ الأيون

جهد الأكسدة لقطب الكاثيوني في محلول ذو فعالية أيونية (X) يعطي بهذه العلاقة

$$E_1 = E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln X$$

ولو أن المحلول خفف مؤديا لتقص فعالية الكاثيونات للعشر من القيمة الأولى أي

$(\frac{1}{10} X)$ فإن المعادلة تصبح

$$E_2 = E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln 0.1 X$$

∴ الفرق بين التغير في الجهد

$$E_2 = E_1 - \frac{RT}{nF} (\ln 0.1 X - \ln X)$$

$$= \frac{RT}{nF} \ln 10 = 2.303 \frac{RT}{nF}$$

$$= \frac{0.05915}{nV} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

من الملاحظ أن كل $\frac{1}{10}$ نقص في النشاطية الأيونية (الفعالية أو النقص في التركيز

تنتج الكاثيونات في جهد الأكسدة لتصبح أكثر موجبة بالمقدار $\frac{0.05915}{n}$ فولت حيث

(n) هي التكافؤ للأيون . وبالنسبة للأيونات ثنائية التكافؤ فإن $n = 2$. وبالتالي تصبح

$$\text{القيمة} = \frac{0.05915}{2} = 0.02957 \text{ فولت}$$

2. Determination of ionic concentration تقدير التركيز الأيوني

لو حسبنا أو قيس الجهد لقطب في محلول يحتوي علي أيونات غير معلوم التركيز

فإن التركيز يمكن تقديره . هذه الطريقة يمكن استخدامها لحساب تركيزات صغيرة جدا .

نفرض لاجاد تركيز أيون الفضة في محلول مشبع من كلوريد الفضة في 0.1 ع من

كلوريد البوتاسيوم . بواسطة قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية الآتية :



حيث أن القوة الدافعة الكهربية للخلية عند 25°م هي 0.0455 فولت . وجهد الاختزال لقطب الكالوميل تكون 0.334 فولت . وجهد التأكد للقطب Ag/Ag^+ يعطي بهذه المعادلة .

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} &= E_{\text{cell}} - E_{\text{calomel}} \\ &= 0.0455 - 0.334 = -0.289 \text{ Volt} \end{aligned}$$

بينما $E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ عند 25°م . هي - 0.799 فولت . جهد الأكسدة لقطب Ag/Ag^+ في علاقة التركيز الأيوني (الفعالية) - النشاطية يعطي بهذه العلاقة

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \frac{0.05915}{2} \log a_{\text{Ag}^+} / a_{\text{Ag}}$$

وحيث أن $n = 1$ و $a_{\text{Ag}} = 1$ مساوي للوحدة - النشاطية

$$-0.289 = -0.799 - 0.5915 \log a_{\text{Ag}^+}$$

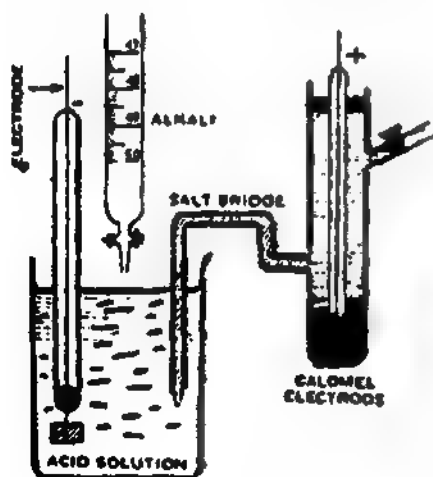
$$\text{or } a_{\text{Ag}^+} = 2.44 \times 10^{-9}$$

في المحاليل المخففة جدا ، فإن النشاطية تكون هي نفس التركيز .

3 - Potentiometric Titration

3 - المعايرة البوتنشوميترية

قياسات فرق الجهد لبعض الأقطاب تكون مناسبة ووسيلة صحيحة لاجتاد نقطة النهاية للمعايرة وتسمى المعايرة البوتنشوميترية او المعايرة الكهروميتريية .



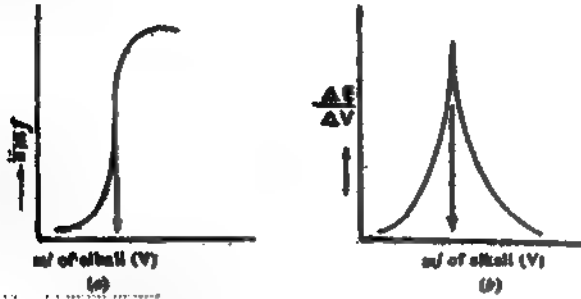
شكل (21)

أ - معايرة حمض + قاعدة : هذه الطريقة تكاد تشبه الطريقة التي ذكرت سابقا في المعايرة بواسطة التوصيل . والجهاز المستخدم في هذه الطريقة كما هو موضح بالشكل (21) . أيضا يستخدم سحاحة بها هيدروكسيد الصوديوم وكأس به حمض الأيدروكلوريك كعينة وقطب كالوميل وقطب بلاتيني

وعند الوصول الي نقطة النهاية والوصول الي ثبات قيم القوة الدافعة

(9) الكيمياء الكهربائية

الكهربية و برسم العلاقة القوة الدافعة الكهربائية وبين كمية هيدروكسيد الصوديوم المضافة كما في الشكل (22 أ ، ب) .



شكل (22 أ - ب) منحنيات التعادل

الأس الهيدروجيني والأس الهيدروكسيلي pH and pOH

يتحرر الماء النقي إلى أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل طبقا للمعادلة



وثابت الاتزان لهذا التفاعل

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad -40$$

حيث CH_2O , COH^- , CH^+ عبارة عن تركيزات أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل والماء على التوالي مول لكل لتر .

بينما H_2O تكون موجودة بكثرة ويظل ثابت في المحلول والمعادلة (40) تختزل إلى

$$K' = \text{CH}^+ \times \text{COH}^- \quad -41$$

$$\text{Or } K_w = \text{CH}^+ \times \text{COH}^- \quad -42$$

حيث K_w تعرف بالحاصل الأيوني للماء ، قيمة الحاصل الأيوني عند 25°C . والتي قيمت بواسطة قياسات الاتصالية لتكون 10^{-14} .

$$\text{Or } K_w = \text{CH}^+ \times \text{COH}^- = 10^{-14}$$

فمن الملاحظ أيضا في أي محلول مائي يكون ناتج التركيزين يظل ثابت عند 25°C .
مثل القيمة المعطاه في المعادلة (43) حيث الماء كما هو واضح ومتعادل في سلوكه . بمعنى
يعطي ويتفكك إلى عدد متساوي من أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل أي أن :

$$(\text{CH}^+)^2 = (\text{OH}^-)^2 = 10^{-14} \quad -44$$

$$\text{Thus } \text{CH}^+ = 10^{-7}$$

اعتبر محلول مائي يحتوي 1 مول يد كل . تركيز أيون الهيدروجين يكون 1 مول يد
كل لتر وطبقا للمعادلة (43) تركيز أيون الهيدروكسيل سيكون 10^{-14} مول لكل لتر .
وبالمثل في هيدروكسيد الصوديوم تركيز أيون الهيدروكسيل يكون واحد مول لكل لتر وبالتالي
تركيز أيون الهيدروجين يجب أن يكون 10^{-14} مول لكل لتر .

اقترح سورينسن (1909) طريقة مناسبة للتعبير عن تركيز أيون الهيدروجين في
الشكل (pH) والتي تمثل اختصار قوة الهيدروجين (Power of hydrogen) . (pH) -
للمحلول يعرف بمقلوب اللوغاريتم لتركيز أيون الأيدروجين .

ويمكن أن نعبّر عنها رياضيا .

$$\text{pH} = \frac{1}{\log \text{CH}^+} = -\log \text{H}^+ \quad -45$$

باخذ لوغاريتم المعادلة (44) وتغير العلامات خلالها . نرى أن

$$\text{Log CH}^+ - \log \text{CH}^+ = -14$$

$$\text{Or } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad -46$$

نحن نرى من الجدول (9) أن أقل pH يبين حالة محلول الحمض (تركيز عال في
أيون الهيدروجين) ، بينما pH تكون عالية تبين محلول القاعدي (تركيز أقل في أيون
الهيدروجين). والذي pH يقع بين صفر حتي 14 .

ويمكن كتابة المعادلة (45) بهذه الصورة بالاستبدال بالنشاطية بدلا من التركيز

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

Table (9) Conc. of H^+ and OH^- , corresponding pH and POH

CH^+	COH^-	pH	POH	
10^0	10^{-14}	0	14	
10^{-1}	10^{-13}	1	13	→ Strongly acidic
10^{-2}	10^{-12}	2	12	
10^{-3}	10^{-11}	3	11	
10^{-4}	10^{-10}	4	10	→ Weakly acidic
10^{-5}	10^{-9}	5	9	
10^{-6}	10^{-8}	6	8	
10^{-7}	10^{-7}	7	7	→ Neutral
10^{-8}	10^{-6}	8	6	
10^{-9}	10^{-5}	9	5	
10^{-10}	10^{-4}	10	4	→ Weakly basic
10^{-11}	10^{-3}	11	3	
10^{-12}	10^{-2}	12	2	
10^{-13}	10^{-1}	13	1	→ Strongly basic
10^{-14}	10^0	14	0	

هذه الأمثلة الآتية تشرح استخدامات pH, pOH

مثال : إحص (pH) لمحلول 0.01 ع من يد كل .
تركيز أيون الهيدروجين في ع تساوي 10^{-2} جرام أيون/لتر .
∴ $pH = -\log CH^+ = -\log 10^{-2} = 2$

مثال : إحص (pH) لمحلول 5×10^{-3} ع من يدن أ .

الحل :-

$$pH = -\log (5.0 \times 10^{-3}) = -(\log 5.0 + \log 10^{-3})$$

$$= -(0.7 - 3.0) = 2.30$$

مثال : إحص (pH) لتركيز 1×10^{-4} مول من هيدروكسيد الصوديوم

$$\text{pOH} = -\log \text{COH}^-$$

$$\text{pOH} = -\log 10^{-4} = 4$$

Now, make use of the following relation

$$\text{pH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - 4 = 10$$

مثال : احسب COH^- , CH^+ لمحلول pH له يساوي 8.752

الحلـ

$$-\log \text{CH}^+ = \text{pH} = 8.752$$

$$= -\log \text{CH}^+ = -8.752 = 9.248$$

$$\text{CH}^+ = 1.77 \times 10^{-9} \text{ g /litre}$$

$$\text{Now } \text{CH}^+ \times \text{COH}^- = 10^{-14}$$

$$1.77 \times 10^{-9} \times \text{COH}^- = 10^{-14}$$

$$\text{COH}^- = 0.5649 \times 10^{-5} \text{ g ions per litre}$$

مثال : احسب pH لمحلول من حمض الخليك تركيزه 0.25 مولار حيث انه يتفكك

بنسبة 15%.

$$\text{CH}^+ = 1.5\% \text{ of } 0.25 \text{ mole par clitre}$$

$$= \frac{1.5 \times 0.25}{100} = 3.75 \times 10^{-3} \text{ mole / litre}$$

$$\text{pH} = -\log 3.75 \times 10^{-3}$$

$$= (-3.0 + 0.58) = 2.42$$

Buffer solutions

المحاليل المنظمة

من شرحنا السابق فسرنا أن الماء النقي له (pH) مساوية 7 . ولكن الماء النقي لا يظل ثابت قيمة (pH) لمدة طويلة لسبب وهو ذوبان غاز ثاني اكسيد الكربون في الماء لذلك يعطي الي حد ما محلول حمضي ضعيف او اذابة السليكات في الماء من الزجاج . وأي من هذه الاشكال فإنها تؤدي الي شوائب في الماء

(9) الكيمياء الكهربائية

من الملاحظ ان المحلول المحتوي علي حمض ضعيف وملحه او أحد أملاحه مثل حمض الخليك وخلات الصوديوم ، وهيدروكسيد الأمونيوم ، كلوريد الأمونيوم له القدرة لمقاومة تغير pH عندما يوضع بعض من حمض او قاعدة الية مثل هذا المحلول المكتسب لصفات مقاومة تغير في قيمة الأس الايدروجيني يسمى بالمحلول المنظم . (مخلوط من حمض ضعيف واحد وأملاحه قوي التآين) .

في هذا المخلوط . حمض الضعيف يتأين لينتج أيون هيدروجين ، أيون الأنهون .



عند درجة حرارة معلومة الإتزان الماكثة بين كل من الجزيئات المتأينة لحمض الخليك (HA) وتركيز أيون الهيدروجين H^+ . وبمعنى آخر فإن ثابت التآين يمكن إيجادها بهذه العلاقة

$$K_a = \frac{C_{H^+} \times C_{A^-}}{C_{HA}} \quad -47$$

عند إضافة أيون الأيدروجين الي المحلول في شكل حامضي فإن الإتزان سوف يتغير . ويعد أيون الأيدروجين ويرتبط بأنيون الملح لتحصل علي حمض غير متأين كما في المعادلة الآتية :



وبالتالي (pH) وتمكس قيمة ليس بعيدة عن القيمة الأولى للمحلول . وعند إضافة قاعدة الي هذا المخلوط فالزيادة من أيون الهيدروكسيل تزيح أيون الهيدروجين وثابت التآين للحمض يتغير مرة أخرى .

والمعادلة (47) يمكن إعادة كتابتها الي

$$CH^+ = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

حيث [AH] تبيين تركيز الحمض مول/لتر بينما $[A^-]$ تشير الي تركيز الملح مول/لتر

$$\therefore CH^+ = K_a \frac{[Acid]}{[Salt]}$$

بأخذ لوغاريتم المعادلة السابقة

$$- \log CH^+ = - \log K_a - \log \frac{[Acid]}{[Salt]}$$

$$pH = pK_{\alpha} + \log \frac{[Acid]}{[Salt]} \quad -48$$

حيث pK_{α} تسعي لوغاريتم التفكك للحمض . هذه المعادلة تعرف بمعادلة هيندرسون (Henderson equaiton) . فلو أن تركيز الملح والحمض متساويين إذا :

$$pH = pK_{\alpha} \quad -49$$

فمن الملاحظ من معادلة هيندرسون أن الأس الأيدروجيني pH لمحلول يحتوي علي حمض وملحه يمكن إيجاد بواسطة لوغاريتم النسبة $\frac{[Acid]}{[Salt]}$ ، بينما pK_{α} للحمض ثابت ، بأخذ المعادلة السابقة فإنه من الممكن حساب قيمة pH لمحلول منظم معلوم التركيز . (مع الأخذ في الاعتبار) pK_{α} معلوم القيمة .

وعلى العموم نتوقع أن المحلول الذي بين الذي 10 ، 0.1 ع (بمعني 10 أجزاء من الملح الي واحد جزء من الحمض) بنفس الطريقة (10 أجزاء من الحمض الي واحد جزء من القاعدة) . فمن العلاقة (49) نجد أن قيمة pH لهذه المحاليل سوف تكون خلال المد $pH = pK_{\alpha} + 1$ الي $pH = pK_{\alpha} - 1$. كما هو مبرهن في الجدول (10) . حيث يمكن تحضير محلول منظم المكون من حمض الخليك واحد أملاحه مثل خلات الصوديوم فإن قيمة pH تقع في الذي 3.74 الي 5.74 .

Table (10) Effect of addition of a strong base on the pH of the buffer solution.
(Acetic acid and sodium acetate system)

Salt Mole/litre	Acid Mole/litre	$\frac{Salt}{Acid}$	PH (inital)	PH, after add. Of 0.1 mole base	Difference
0.1	0.9	0.11	3.78	4.14	0.36
0.2	0.8	0.25	4.14	4.38	0.24
0.3	0.7	0.43	4.38	4.57	0.19
0.4	0.6	0.67	4.57	4.74	0.17
0.5	0.5	1.0	4.75	4.91	0.16
0.6	0.4	1.50	4.91	5.10	0.19
0.7	0.3	2.33	5.10	5.34	0.24
0.8	0.2	4.00	5.34	5.69	0.35

تحضير المحلول المنظم

لتحضير محلول منظم معلوم الأسى الأيدروجيني . فإنه من الضروري معرفة ثابت التأين للحمض (pK_a) لإختيار pH . مثال : لتحضير محلول منظم $pH = 6.9$ عند درجة 25° . فإنه يجب معرفة (pK_a) للمركب NaH_2PO_4 . فوسفات الصوديوم الهيدروجينية حيث أنه ضعيف الحمضية وتكون 7.21 عند 25° بالمقارنة مع ملحه $NaHPO_4$. فوسفات ثنائي الصوديوم الهيدروجينية . فبالإضافة بينهما لتعطي pH مساوية 6.9 يجب إيجادها من معادلة هيندرسون .

$$6.9 = 7.21 + \log \frac{Na_2HPO_4}{NaH_2PO_4}$$

$$\log \frac{Na_2HPO_4}{NaH_2PO_4} = -0.31 = 1.69$$

$$\frac{Na_2HPO_4}{NaH_2PO_4} = 0.49 \quad \text{ولهذا فإن}$$

إذا المخلوط يجب ان يحتوي على 0.49 مول من ثنائي الصوديوم الي 1 مول من أحادي الصوديوم لتعطي $pH = 6.9$.

مثال : أحسب نسبة خللات الصوديوم الي حمض الخليك الذي يجب خلطه ليمطي أس أيدروجيني $pH = 5$ علما بأن pK_a للحمض هي 4.74 .
من معادلة هيندرسون

$$5 = 4.74 + \log \frac{CH_3COONa}{CH_3COOH}$$

$$\therefore = 1.82$$

جدول رقم (١١) يبين بعض مركبات عند خلطها تعطي محاليل لها أس أيدروجيني وهي :

Constituents	pH
Glycine + glycine HCl	1.0 - 3.7
Phthalic acid + K - acid phthalate	2.2 - 3.8
Acetic acid + Na acetate	3.7 - 5.6
Na_2 - citrate + Na_3 - citrate	5.0 - 6.3
Na - phosphate + Na_2 Phosphate	5.8 - 8.0
Boric acid + borax	6.8 - 9.2
Borax + NaOH	9.2 - 11.0
Na_2 phosphate + Na_3 phosphate	11.0 - 12.0

الادلة (حمض - قاعدة) Acid - base indicators

بعض المواد العضوية لها صفة التغير في لونها تبعاً لتركيز أيون الهيدروجين أو الفعالية في المحلول . مثال : الفينول فيثالين عبارة عن مادة عديمة اللون في المحلول المائي المحتوي على تركيز أكبر من 10^{-9} لأيون الأيدروجين أو أن الأس الأيدروجين أقل من 0.9 وهذا يعني أن لو تركيز أيون الأيدروجين أقل من 10^{-9} فإن لون الفينول فيثالين يكون لونه أحمر وردي (Pink colour) - مثل هذه المادة تسمى دليل - الحمض - القاعدة .

نظريات الأدلة Theories of Indicators

يوجد نظريتان يمكن وضعهما مستقبلاً لشرح تغير اللون للدليل . الدراسة نأخذ اثنتين فقط من الأدلة الهامة (للحمض - القاعدة) وهما الفينول فيثالين ، الميثيل البرتقالي .

1 - نظرية أوستفالد (Ostwald's theory) تبعا لهذه النظرية نفترض الأدلة كحمض ضعيف وقاعدة ضعيفة ويتغير لونها تبعاً لوجود أيونات ملونة ينتجها الدليل عندما يتفكك في المحلول تحت تأثير حمض أو قاعدة قوية .

نفترض أن الدليل حمض ضعيف مثل الفينول فيثالين (HPH) حيث يتفكك في المحلول المائي تبعاً لهذه المعادلة .



يمكن كتابتها على الشكل العام



حيث (In⁻) تمثل مجموعة مركب مترابطة عضوية مجموعة In⁻ لهذا الدليل تكون لونها أحمر وردي في المحلول .

وأما المركب الغير متأين لا لون له . وبإضافة تركيز أيون الأيدروجين إلى المحلول فإنه يزيد المحلول إلى عديم اللون تبعاً لقانون فعل الكتلة . (أي تزحزح ثابت الإتزان ناحية اليسار) وطبقاً لبدأ لوشاتيليه . وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان لتعطي التعبير لثابت التفكك للحمض .

$$K_{ln} = \frac{C_{H^+} \times C_{ln^-}}{C_{Hln}} \quad -50$$

حيث K_{ln} يعرف بثابت التأين للأدلة .

وبإضافة قاعدة (OH) يؤدي الي تقليل أيون تركيز الأيدروجين ، مما يؤدي الي زيادة في عملية التفكك . ولهذا فإن أيون (ln⁻) يعطي أحمر وردي في المحلول وتبعا لأستفالذ . ونفترض الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة مبينا للشكل (MeOH) أو (ln OH) وتتفكك في المحلول الي :



كما هو مبين من المعادلة أن لون الميثيل البرتقالي اصفر اللون (غير متأين) بينما لون الكاتيون احمر اللون . وبإضافة حمض قوي عملية التفكك ناحية اليمين لهربط أيون الأيدروجين بمجموعة أيون الهيدروكسيل ليتكون الماء المتأين . ولهذا فإن اللون يصبح احمر الوسط . وبإضافة قاعدة OH⁻ فإنها تزيد من زحزحة التفاعل ناحية اليسار ويصبح لون الوسط أصفر .

وهذه النظرية أيضا تشرح لماذا الفينول فيثالين غير مناسب استخدامه كدليل في معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة . أولا: القاعدة كما هو مبين ضعيفة وحيث لا تعطي OH⁻ في المحلول بكثرة أن أيون الهيدروجين (H⁺) للفينول فيثالين يتحد معه .



الانزان (I) ليست متأينة . ولذلك فهي ليست متزنة بالقدر الكافي.

ثانيا : الملح NH₄Ph الناتج من اتحاد PH⁻ , NH₄⁺ تحلل علي هذا النحو

$$\text{NH}_4^+ + \text{Ph}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HPh}$$
 ولهذا السبب فإن اللون الأحمر الوردي لا يظهر في المحلول لغاية اضافة كمية زائدة من هيدروكسيد الأمونيوم .

وبنفس السبب الميثيل البرتقالي غير مناسب يستعمل كدليل لمعايرة قاعدة قوية مع حمض ضعيف ، والاتزان هو

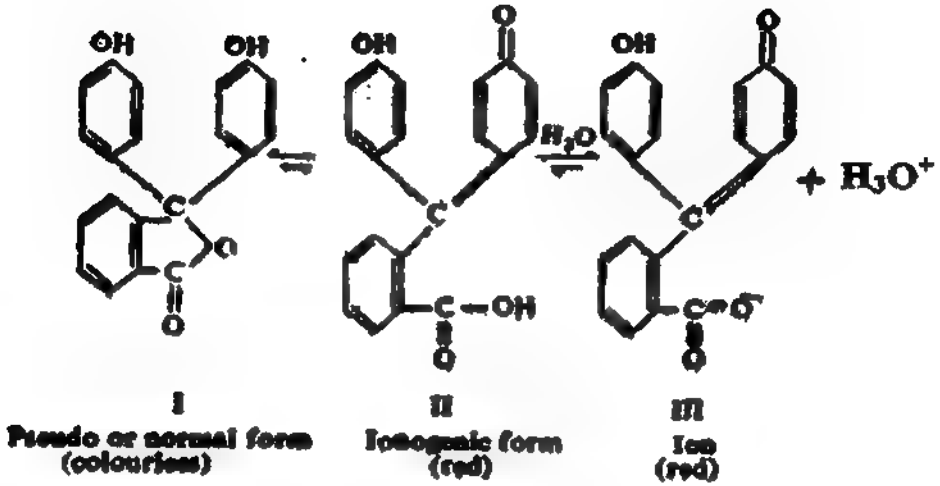


حمض الخليك ضعيف التأين لا يعطي (H^+) بكثرة ليزحزح ثابت الاتزان (iii) والملح CH_3OOMe المتكون ، خلال التأين القوي أيضا لا يعطي أيون Me^+ - الأحمر بالقدر الكافي لأن التحلل .



النظرية الكيميائية او نظرية هانتزش The chemical or Hantzsch theory

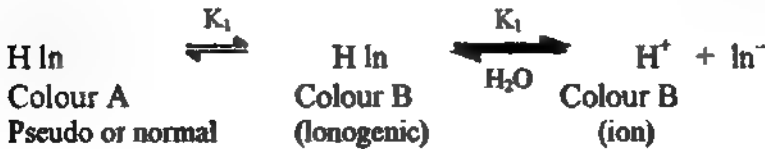
رأي هانتزش ان نظرية أوستفالد وضمت علي تفكك الدليل ليست بالقدر الكافي لشرح تغير لون الدليل لان بعض الألوان تتغير مع الزمن ، ولو أن تغير اللون يرجع الي التأين مثله مثل تأين التفاعل ، يجب أن يكون ثلثاها لمعظم أدلة المشتقات العضوية العطرية واقترح أن التغير الحادث في التركيب لجزئ الدليل يأخذ لحساب تغير اللون . وتبعاً لهانتزش ان الدليل يتكون من مخلوط متزن وعلي الأقل له شكلين محددين واحد من هذين يمكن وجوده في محلول الحمض مع غيره من المحلول القاعدي ، والشكل الثاني يملك ألوان مختلفة مثل المحلول المحتوي علي أي ايدروجيني مثل الدليل سيذكر فيما بعد . كما تري المحلول يتغير لونه تبعاً لتحويله من شكل الي شكل اخر . مثال ذلك : دليل فينول فيثالين عديم اللون في الوسط الحمضي بمعنى يتواجد علي شكل كاذب او شكل عادي (I) شكل بنزويدي حيث يملك لون احمر في الشكل التوتوميري الذي في المحلول القلوي . (شكل ايون) شكل II ويأخذ تركيب كينويدي الدليل وهذا التركيب قوي التأين ويعطي ايون أحمر محدد شكل III . إذا لدليل الفينول فيثالين يأخذ هذه التركيبة لتحويل من عديم اللون الي اللون الأحمر .



شكل (٢٣)

وبالمثل يأخذ شكلين من الاشكال التوتوميري للميثيل الأحمر ، الشكل الأحمر يوجد في المحلول الحمضي ولكن يمر الي الشكل الاصفر كما ان (pH) فيما بعد تنتقل الي الجانب القاعدي .

بالرغم من الافتراضات الاساسية لاستفاد نجدها غير صحيحة ، الا ان المعادلة (49) والتي اشتقت من شغله قد استخدمت في نظرية الكيمياء (نظرية هانتزش). لو (H ln) تبين الشكل الكاذب او الشكل العادي للدليل او الشكل الاينوجيني . فإن معادلة الدليل يمكن كتابتها علي هذا الشكل .



وتعبير ثابت الاتزان (K_1) بين اللون (A), (B) .

$$K_1 = \frac{C_{HIn^-}}{C_{HIn}} \quad -51$$

$$\text{and} \quad K_2 = \frac{C_{H^+} \times C_{In^-}}{C_{HIn^-}} \quad -52$$

فلو تم ضرب المعادلة (48) فإن الشق HIn^- يمكن ابعاده وعلى ذلك

$$\frac{C_{H^+} \times C_{In^-}}{C_{HIn^-}} = K_1 \times K_2 = K_{In} \quad -53$$

والمعادلة (53) تشبه المعادلة (49) والتي اعطيت من الافتراض الأساسي لأستفاد (K_{In}) ليست ثابت الاتزان الحقيقية حيث انها تحوي (K_2, K_1) للأشكال السابقة ، ولذلك تسمى بثابت الاتزان الظاهري .

والمعادلة (53) يمكن كتابتها كالآتي :

$$K_{H^+} = K_1 \frac{C_{HIn}}{C_{HIn^-}} \quad -54$$

ومن الملاحظ ان معدل التركيز HIn, In^- الموجودة عند الاتزان تعتمد على تركيز أيون الأيدروجين للمحلول في وجود الدليل . ولو أن HIn, In^- متساويين فأننا نصل إلى حالة اتزان في اللون عند الاس الأيدروجيني . وان تركيز أيون الأيدروجين للمحلول سيكون مساويا لثابت التفكك للدليل إذا .

$$C_{H^+} = K_{In}$$

$$\text{Or} \quad pH = pK_{In}$$

حيث (pK_{In}) تسمى اس الدليل

وبأخذ لوغاريتم المعادلة (54) والتغير في العلامات

$$pH = pK_{In} + \log \frac{C_{In^-}}{C_{HIn}} \quad -55$$

(9) الكيمياء الكهربائية

بينما تركيز (H_{in}) , (In^-) تناسب اللون في المحاليل الحمضية والقاعدية علي التوالي . ولهذا نكتب المعادلة (55) علي النحو التالي :

$$pH = pK_{in} + \log \frac{\text{colour B}}{\text{colour A}}$$

وكمثال تمبيري . لو ان 1% تعطى لون ازرق وخط مع 99% من لون احمر نلاحظ بالمعين المجردة لا يمكن احساس التفير في اللون ولكن يمكن إحساس 10% من لون اللون آخر . بمعنى محلول يحتوي واحد جزء قاعدي اللون (B) للدليل والذي يكون فيه 10 أجزاء اللون الحمض (A) له أقل pH لمطي بهذه العلاقة

$$pH = pK_{in} + \log \frac{1}{10}$$

$$= pK_{in} - 1$$

بالمثل اللون الحمض (A) لايمكن الكشف عنه في وجود زيادة اللون القاعدة (B)، ولو ان نسبة لون الحمض الي القاعدة يكون 10 : 1 تكون أعلى أس أيديروجيني يعطي كالاتي:

$$pH = pK_{in} + \log \frac{1}{10}$$

$$= pK_{in} + 1$$

مبرهنا علي أن عدد الأدلة المطلوبة لتغطي مدى الاس الأيديروجيني من صفر الي 14 أي من محلول حمضي نقي الي محلول قاعدي نقي والجدول (12) نلاحظ أدلة تعطي مرحلة الاس الأيديروجيني من صفر الي 14 .

Universal Indicator

الأدلة العامة

مخلوط من الادلة التي تعطي مدي واسع للأس الأيديروجيني يسمى بالأدلة العامة والشكل البسيط لدليل عام يعطي مدي pH من 4 الي 11 يمكن تحضيره من خلط الميثيل الاحمر a- نافتوفيثالين ، ثايمول فيثالين ، الفينيل فيثالين والبروموثايمول الازرق . ويكون اللون عند قيم من pH تعطي :

PH	4	5	6	7	8	9	10	11
Colour	Red	Orange red	Yellow	Green Yellow	Green	Blue green	Blue Violet	Red Violet

Table (12): Some use full Indicators

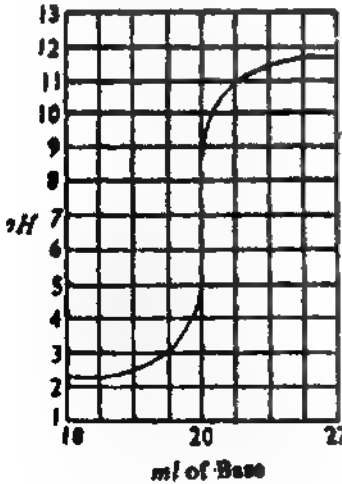
Indicator	Colour		PK _a	PH _{range}
	Acid	alkaline		
Thymol blue	Red	Yellow	1.51	1.2 - 2.8
Methyl orange	Red	Yellow	3.70	3.1 - 4.4
Bromophenol blue	Yellow	Blue	3.98	3.0 - 4.6
Methyl red	Red	Yellow	5.10	4.2 - 6.4
Bromocresol purple	Yellow	Red	6.30	5.2 - 6.8
Bromothymole blue	Yellow	Blue	7.00	6.0 - 7.6
Phenol red	Yellow	Red	7.90	6.8 - 8.4
Cresol red	Yellow	Red	8.30	7.2 - 8.8
Thymol blue	Yellow	Purple	8.90	8.0 - 9.6
Phenol phthalien	Colourless	red	9.40	8.3 - 10.0
Thymolphthalien	Colourless	blue	9.40	9.2 - 10.6

Neutralization curves

منحنيات التعادل

اختيار الدليل يجب ان يؤخذ بناءا علي الحمض والقاعدة حتى يستخدم الاستخدام

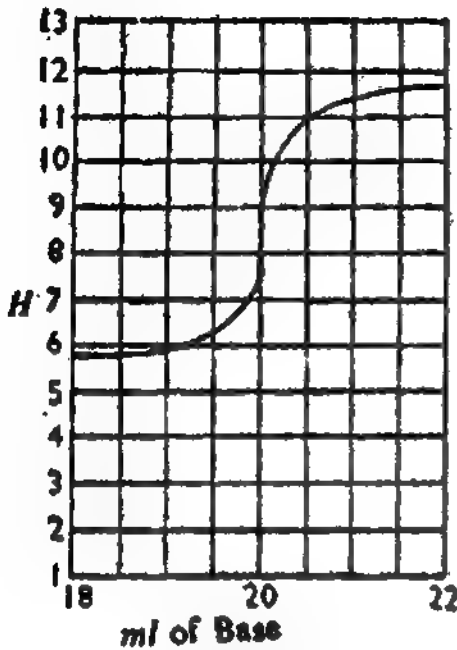
الأمثل في الماييرة . أي يعتمد علي طبيعة الحمض والقاعدة .



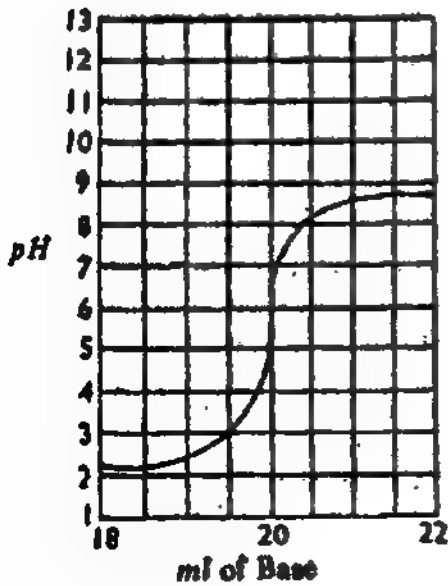
شكل (٢٤) (١ - ٢٤)

أولا : حمض قوي مع قاعدة قوية :

التغير في الأس الأندروجيني للحمض القوي والقاعدة القوية كما هو مبين في الشكل (24 - أ) . فإننا نري ان منطقة نقطة التعادل حادة التغير في pH عند إضافة كمية من القاعدة إلي كمية الحمض ونجدها خط مستقيم والتغير من (4 الي 10) في pH وفي هذه العملية يمكن استخدام الميثيل البرتقالي او الفينول فيثالين . في المدى (3.5 الي 10.5) .



شكل (٢٤ - ب)



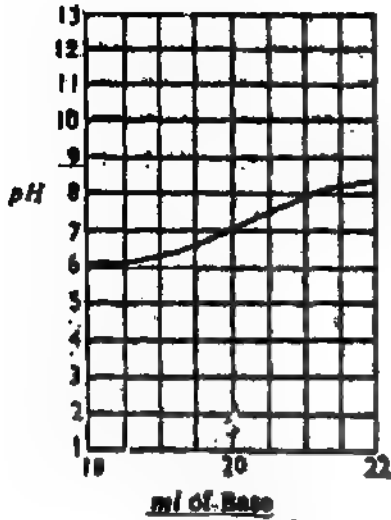
شكل (٢٤ - ج)

حمض ضعيف مع قاعدة قوية

التغير في مثل هذه الحالة معايرة حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم نجد أن شكل المنحني يتغير قليل مع تغير الأس الأيدروجيني حتي الوصول الي نقطة التعادل . وفي هذه الحالة تغير pH من 6.5 الي 9 . وفي مثل هذه الحالة يستخدم الدليل المقياس وهو الفينول فيثالين . شكل (24 - ب) .

حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

مثل يد كل وهيدروكسيد الأمونيوم فإن التغير في pH أيضا يكون مداه قليل ويقع في المنطقة الحامضية وتقع في 4.7 الي 8.7 . ولهذا يستخدم الدليل المناسب في مثل هذه الحالة الميثيل الأحمر . شكل (24 - ج) .



شكل (٢٤ - د)

حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة :

في مثل هذه المعادلة المعايرة معايرة حمض الخليك مع هيدروكسيد الامونيوم وتغير pH يكون بطئ ويقع بين 6 - 8 والدليل المستخدم المناسب في هذه الحالة الفينول الأحمر شكل (24 - د) .

Determination of pH of a solution

تعيين pH للمحلول

يمكن تعيين الأس الأيدروجيني بمدة طرق نكتفي فقط بذكرها وهي :

1 - تعيين الأس بواسطة المحاليل المنظمة : وهذه الطريقة تستخدم فيها عدة محاليل معلومة الأس الأيدروجيني تضيف الدليل العام الي المحلول 10 مل فإنه سوف يتغير لونه تبعاً لقوة pH للمحلول . مرة أخرى إضافة نقطة من الدليل العام الي 10 مل من المحلول المراد تعيينه ثم يقارن بين اللونين حتي نتعرف علي الأس الأيدروجيني للمحلول الغير معلوم .

2 - بدون محلول منظم بطريقة بيجيريوم - الآلي الثابت :

(Bjerrum wedge comparator)

i - طريقة بيجيريوم : Bjerrum wedge comparator

من الممكن تعيين الأس الأيدروجيني للمحلول باستخدام المعادلة (55) فلو أن أس الدليل معلوم نسبته (معلوم شدة اللون في الدليل عند وضعه في المحلول ويوجد عديد من الطرق لايجاد نسبة اللون والشائع منها يمكن وضعهم فيما بعد

ii - طريقة نسبة النقاط لجيالكيسباي Gillespie's "Drop Ratio" method

أمثلة : باستخدام دليل بروموفينول في تجربة بيجيريوم . لوحظ أن مدي الحمض (سمك 0.2) للمجموع فما هي قيمة pH لهذا المحلول .

باستخدام المعادلة

$$\begin{aligned} &= pK_{10} + \log \frac{\text{colour B}}{\text{colour A}} \quad pH \\ &= 3.98 + \log \frac{0.8}{0.2} = 4.58 \end{aligned}$$

مثال : باستخدام دليل النيهل الأحمر ($pK_{10} = 5.1$) لمحلول يحتوي علي 4

نقاط من قاعدة و 6 نقاط من حمض ويكون معدل النقاط $\frac{0.8}{0.2}$.

$$\begin{aligned} &= pK_{10} + \log \frac{\text{colour B}}{\text{colour A}} \quad pH \\ &= 5.1 + \log \frac{4}{6} = 5.1 + \log 0.666 = 4.92 \end{aligned}$$

تأثير الأيون المشترك Common ion effect

من المعلوم ان عمليات ترسيب العناصر في الشقوق القاعدية المختلفة تعتمد علي اختلاف حاصل الإذابة لكل مجموعة علي حده . فمثلا المجموعة الأولي التي تحتوي علي عناصر الزنبيقوز ، الرصاص ، الفضة تترسب علي هيئة كلوريدات ، بينما المجموعة الثانية التي تحتوي علي عناصر الزنبيقيك ، النحاس . البزموت ، الكالسيوم تترسب علي هيئة كبريتيدات في وسط حامضي والمكس المجموعة الرابعة في وسط قاعدي (الخارصين ، المنجنيز ، الكوبلت ، النيكل)، وهكذا يلاحظ أن حاصل الإذابة للمجموعة الرابعة أكبر من الثانية كما هو مبين من الأمثلة الآتية :

المجموعة الرابعة		المجموعة الثانية	
المحلول	حاصل الإذابة	المحلول	حاصل الإذابة
كبريتيد الخارصين	$10^{-20} \times 1$	كبريتيد الزنبيقيك	$10^{-53} \times 4$
كبريتيد المنجنيز	$10^{-5} \times 1.4$	كبريتيد النحاس	$10^{-45} \times 8.5$

وفي كلا المجموعتين نستخدم غاز كبريتيد الأيدروجين في الحالتين كعامل مرسب :
علما بأن غاز كبريتيد الأيدروجين ثنائي التآين ويتآين علي مرحلتين :



ويكون حاصل ضرب كل من K_1 , K_2 فيكون حاصل الإذابة الكلي هو :
 ويكون الناتج الكلي للتأين هو :



مع العلم بأن كبريتيد الأيدروجين اليكتروليت ضعيف وأن وجود تركيز ثابت في الوسط وأن وجدت أيونات الكبريت والأيدروجين (H^+ , S^{--}) . علي النحو التالي :

$$[\text{H}^+]^2 [\text{S}] = \text{Constant}$$

ومنها نحصل علي تركيز الكبريت

$$\text{S}^{--} \propto \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{or} \quad \text{S}^{--} = \frac{\text{constant}}{[\text{H}^+]^2}$$

ومن هذه المعادلة يلاحظ أن تركيز أيونات الكبريت تتناسب عكسيا مع مربع تركيز أيون الأيدروجين في المحلول (الوسط) وأن عملية التخفيف تزيد من تركيز أيون الكبريت. لذا فعند إضافة كبريتيد الأيدروجين الي عناصر المجموعة الثانية أو الرابعة يترسبان علي هيئة كبريتيد ، حيث أن حاصل الإذابة كل من أيونات المنصر مع تركيز أيونات الكبريتيد تتعدى وأكبر من حاصل الإذابة لها أي أن :

$$[\text{Cu}^{++}][\text{S}^{--}] > K_{sp}(\text{CuS}) \quad 3.5 \times 10^{-45}$$

$$[\text{Zn}^{++}][\text{S}^{--}] > K_{sp}(\text{ZnS}) \quad 3.5 \times 10^{-20}$$

لذا يجب التقليل من تركيز أيونات الكبريتيد في الوسط في المجموعة الثانية وذلك بإضافة محلول حامضي وليكن محلول (HCl) وذلك بزيادة أيونات الأيدروجين الي الحد الكافي لترسيب المجموعة الثانية . لذا نجد أن المجموعة الرابعة فلا تترسب ، أي أن قيمة حاصل الإذابة لها أكبر من المجموعة الثانية كما هو ملاحظ من القيم . ويكون في الحالة الثانية (المجموعة الثانية) حاصل الإذابة الناتج عن ضرب تركيز أيونات العناصر في تركيز أيونات الكبريتيد اكبر من حاصل ضرب إذابتها وبالتالي يحدث الترسيب . ولكن

(9) الكيمياء الكهربائية

في المجموعة الرابعة يكون العكس أي أن حاصل ضرب تركيز أيوناتها في تركيز الكبريتيد أقل من حاصل إذابتها وبالتالي لا يحدث الترسيب وبالتالي يجب وجود كمية وفيرة من أيونات الكبريتيد في الوسط حتي يكون تركيزها أكبر ويحدث الترسيب . وهذه الطرق التي استخدمتها في فصل المعادن عن بعضها بطريقة الترسيب . ولتفسير ذلك نعتبر التحليل الآتي :



وكما ذكر سابقا بأن الكبريتيد يتناسب عكسيا مع مربع الأيدروجين فعند إضافة يد كل وهو مركب اليكترولتي قوي يعطي أيدروجين في المحلول بكمية وفيرة ، لذلك يجعل التآين الأول يزاح ناحية اليسار مع العلم بأنه اليكترولتي ضعيف ، وبالتالي تؤدي هذه الإزاحة الي تقليل أيونات الكبريتيد في الوسط الي الحد الذي يسمح لترسيب المجموعة الثانية . بينما المجموعة الرابعة فتحتاج الي كمية وفيرة من الكبريتيد (S^{--}) أي الي زيادة من تولد الايون أي يزاح التآين ناحية اليمين ، وبالتالي يحتاج ذلك الي وسط قلوي لسحب الأيدروجين المتولد أو إزاحته علي الأقل وكما في التوضيح الآتي :



يلاحظ أن عملية تآين كبريتيد الأيدروجين أكبر حيث ينفرد الكبريتيد ويتفاعل مع مجموعة (NH_4^+) ليكون كبريتيد الأمونيوم ويتفاعل الأيدروجين مع الأيدروكسيل ليكون الماء . وعليه فإن عملية إنتاج الكبريتيد تزداد وتكون كافية لترسيب المجموعة الرابعة (لاحظ المجموعة الثانية تترسب أيضا) حيث تخطي مرحلة حاصل الإذابة لها . وبالتالي وضعت عناصر المجموعة الثانية قبل عناصر المجموعة الرابعة .

كما أن إضافة هيدروكسيد الأمونيوم مباشرة (NH_4OH) الي مخلوط يحتوي أي من عناصر المجموعة الثالثة وهي الحديدوز ، الحديدك الألومونيوم . الكروم ، وكذلك الخارصين (المجموعة الرابعة) والغنسيوم (المجموعة السادسة) فإنه يرسب تلك العناصر ، حيث ان هيدروكسيد الأمونيوم يعطي كمية وفيرة من أيون الهيدروكسيل في الوسط الأمر الذي يؤدي الي ترسيب تلك المجموعات .

هيدروكسيد الحديدك	(حاصل الإذابة 1.1×10^{-13})
هيدروكسيد الزنك	(حاصل الإذابة 1×10^{-18})
هيدروكسيد المغنسيوم	(حاصل الإذابة 3.4×10^{-11})

ومن هذه القيم يلاحظ أن حاصل الإذابة لهيدروكسيد الحديدك أقل بكثير عن الباقي . وبالتالي لو أضف جزء صغير من كلوريد الأمونيوم قبل إضافة الهيدروكسيد يلاحظ خفض نسبة الهيدروكسيل الي القدر الذي يسمح لترسيب المجموعة الثالثة ولا يسمح للعناصر الأخرى حيث تحتاج الي كمية وفيرة .

ولتفسير ذلك كما هو متبع :- باستخدام قانون أوستفالد علي التآين



$$K_p = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^{--}]}{(\text{NH}_4\text{OH})}$$

وحيث أن هيدروكسيد الأمونيوم وفير وبالتالي ثبات في الوسط وبالتالي :

$$(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-) = \text{constant}$$

أي أن تركيز أيون الهيدروكسيل

$$(\text{OH}^-) = \frac{\text{constant}}{(\text{NH}_4^+)} \quad \text{or} \quad \text{OH}^{--} \propto \frac{1}{(\text{NH}_4^+)}$$

أي أن تركيز الهيدروكسيل يتناسب عكسيا مع تركيز أيون (NH_4^+) الأمونيوم . وبالتالي عند إضافة كلوريد الأمونيوم فإنه يؤدي الي زيادة تركيز مجموعة الأمونيوم في الوسط الأمر الذي يؤدي سرهنا المعادلة التحليلية ناحية اليسار وبالتالي يجعل تركيز أيون (OH^-) في الوسط ضعيف .

ويمكن تقليل كمية كلوريد الأمونيوم الي محلول يحتوي علي عناصر المجموعة الخامسة التي تترسب علي هيئة كربونات وهذه العناصر هي الكالسيوم ، الباريوم ، الاسترنشيوم ، قبل إضافة كربونات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ وهذا الوسط لا يسمح بترسيب عنصر المغنسيوم في المجموعة السادسة ، وذلك يرجع الي حاصل إذابتها الأعلى من الخامسة (10^{-8}) بينما المغنسيوم 10^{-5} .

كربونات الكالسيوم (حاصل الإذابة 9.3×10^{-8})

كربونات المغنسيوم (حاصل الإذابة 2.8×10^{-5})

فمنذ إضافة كلوريد الأمونيوم إلى الوسط كما هو متبع فإنه يؤدي إلى تقليل CO_3^{--} الناتج عند زيادة مجموعة الأمونيوم والمعادلة تزاح ناحية اليسار ، الأمر الذي يجعل مجموعة الكربونات قليلة في الوسط وتكون كافية لترسيب المجموعة الخامسة أما المغنسيوم فلا يترسب حيث أن حاصل الإذابة له أقل بكثير من حاصل إذابته وعموماً فإن إضافة مادة إلى مركب آخر يحدث له تقليل في الوسط فإنه يعرف بفعل تأثير الأيون المشترك ، ويمكن تعريف تأثير الأيون المشترك كما يلي :

“ إذا أضيف الكتروليت قوي إلى آخر ضعيف بينهما أيون مشترك فإن تلك الإضافة تؤدي إلى نقص هذا الأيون في الالكتروليت الضعيف ”

إضافة الأحماض والقواعد إلى الماء

يرجع التأثير الحمضي أو القاعدي في الماء أيضا إلى تأثير الأيون المشترك وكما هو معلوم بأن الماء اليكتروليت ضعيف يكون التأين كما يلي :



ويتطبق قانون أوستفالد :

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^{--}]}{(\text{H}_2\text{O})}$$

وحيث أن تركيز الماء ثابت

$$K (\text{H}_2\text{O}) = K_w = (\text{OH}^-) (\text{H}^+) = 10^{-14}$$

أي أن

$$\text{H}^+ = \frac{10^{-14}}{(\text{OH}^-)} = \frac{\text{constant}}{(\text{OH}^-)} \quad \text{or} \quad \propto \frac{1}{(\text{OH}^-)}$$

فمنذ إضافة الحمض وليكن (HCl) فإن ذلك يؤدي إلى زيادة أيون الأيدروجين وحيث أن حاصل ضرب (H^+) مع (OH^-) مقدار ثابت فإنه يجب أن يقل أيون

الأيدروكسيل حتي يصبح المقدار ثبات . وهذا ناتج عن تفاعل أيون الأيدروكسيل الذي يتفاعل مع الأيدروجين الموجود بكثرة في الماء (الناتج عن الحمض المضاف) وهكذا يصبح تركيز أيون (H^+) في الماء أكثر من (OH^-) وبالتالي يصبح الوسط حمضيا . أي أن (H^+) أكبر من 10^{-7} أي أقل من 7 . والعكس لو أضيف مركب قلوي في الماء فإنه يحدث العكس ويصبح أيون الأيدروكسيل أكبر من أيون الأيدروجين في الماء الأمر الذي يجعل (OH^-) أي أكبر من 7 . ويصبح الوسط قلويا . ويكتسب المحلول الصفة القاعدية .

أمثلة علي تأثير الأيون المشترك

1 - إذا كانت درجة تركيز أيون الإيدروجين في محلول لحمض الفورميك HCO_2H تركيز 0.2 جرام / لتر يساوي 6.4×10^{-3} أيون / لتر بين كيفية التعبير الحادث في تركيز أيون الأيدروجين عند إضافة فورمات الصوديوم HCO_2Na حتي يصبح المحلول بالنسبة للملح واحد جرام جزئ / لتر ، علما بأن ثبات تأين الحمض (K_a) هي 2×10^{-4} ، ودرجة تأين الملح (α) هي 75% .

الحلـ



$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[NCOOH]} = 2 \times 10^{-4}$$

وبعد إضافة الملح: نفترض أن درجة تركيز أيون الأيدروجين في المحلول α جرام أيون / لتر . ودرجة تركيز جزيئات حمض الفورميك هي $(0.2 - \alpha)$ جرام جزئ / لتر ، إذا: تركيز أيون الفورمات = مجموع تركيز الأيونات الناتجة من تأين حمض الفورميك + تركيز الأيونات الناتجة من تأين فورمات الصوديوم (75%) وهي :

$$(0.75 + \alpha) \text{ gm ion / L} \approx [HCOO^-]$$

إذا بالتعويض في معادلة الاتزان

$$2 \times 10^{-4} = \frac{[\alpha][0.75 + \alpha]}{[0.2 - \alpha]} = \frac{[\alpha][0.75 + \alpha]}{[0.2]}$$

حيث يهمل المقدار (α) في المقام لصغره وفي البسط أيضا

$$2 \times 10^{-4} = \frac{0.75 \alpha}{0.2}$$

وبمقارنة درجة تركيز أيون الأندروجين في المحلول قبل وبعد إضافة الملح (فورمات الصوديوم) نجد أنها تناقصت من 6.4×10^{-10} إلى 5.34×10^{-10} أي أن التركيز انخفض بنسبة :

$$\frac{6.40 \times 10^{-3}}{5.34 \times 10^{-5}} = 120 \quad \text{عن التركيز الابتدائي}$$

2 - قارن بين ذوبانية اكسالات الكالسيوم واكسالات الألومنيوم في الماء علماً بأن تركيز الأخير 0.05 جرام/لتر ، ودرجة تأينة 70% وحاصل الإذابة 3.8×10^{-9} لأكسالات الكالسيوم .

الحل :-

تأين اكسالات الكالسيوم في الماء هي



أي أن أي جرام جزئ يتأين لمعطي



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] \quad \text{إذا}$$

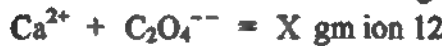
$$3.8 \times 10^{-9} = X^2, \quad X = \sqrt{3.8 \times 10^{-9}} = 6.2 \times 10^{-5}$$

أي أن ذوبانية اكسالات الكالسيوم في الماء (X)

ولحساب ذوبانية اكسالات الكالسيوم في محلول اكسالات الألومنيوم . نفترض أن

ذوبانية اكسالات الكالسيوم في محلول اكسالات الألومنيوم = y وعليه فإن تركيز أيونات

الكالسيوم في المحلول تصبح



∴ التركيز الكلي لأيون الاكسالات هو

$$y + (0.70 \times 0.05)$$

$$= y + (0.035)$$

بالتعويض في المعادلة

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] \quad \text{إذا}$$

$$3.8 \times 10^{-9} = [y][0.0358 + 4]$$

وبإهمال (y) لصغرها

$$3.8 \times 10^{-9} = 0.0358 y$$

$$\therefore y = 1.085 \times 10^{-7}$$

وبمقارنة هذه القيمة بدرجة الذوبانية نجد أنها تناقصت بمقدار

$$\frac{6.2 \times 10^{-5}}{1.085 \times 10^{-7}} = 570$$

مرة عن ناتج تأثير الأيون المشترك .

مثال : احسب التغير الحادث في الرقم الأيروجيني إذا أضيف : واحد مللي من محلول حامضي الأيدروكلوريك 0.1 ع ملل 99 ملل ماء نقي .

الحل —

قبل إضافة الحمض فإن الماء متعادل ويكون (pH) للماء = 7 وبعد إضافة يد كل

فإن عبارة المحلول الحمضي تصبح $\frac{1}{1000}$ وبفرض ان الحمض يتأين كاملا في الماء إذا

تركيز $[H^+]$.

$$[H^+] = 10^{-3} \text{ gm ion/L}$$

$$\text{pH} = -\log (H^+)$$

$$\text{pH} = -\log (10^{-3}) = 3$$

أي أنه بتغير الأس الأيروجيني للوسط من 7 إلى 3 نتيجة إضافة 1 مللي من حمض

تركيز $\frac{1}{10}$ ع .

مثال : احسب التغير الحادث في الرقم الأيروجيني إذا أضيف واحد مللي من

هيدروكسيد الصوديوم 0.1 ع إلى 99 مللي الماء .

الحل —

قبل إضافة القلوي فإن الماء النقي متعادل والرقم الأيروجيني (الأس الأيروجيني =

7 . وعند إضافة القلوي فإن عبارة المحلول $\frac{1}{1000}$ عياري ، وبفرض ان القلوي يكون

متأين تأين تام .

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ gm ion/L}$$

$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-)$$

$$\text{pOH} = -\log (10^{-3})$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - 3 = 11$$

أي أن الرقم الهيدروجيني قد زاد بمقدار 4 وحدات من 7 حتى 11 . وبالتالي يقع المحلول في منطقة القلوي .

أمثلة محلولة علي التميؤ :

مثال : احسب درجة تميؤ محلول عبارة من سيانيد البوتاسيوم (KCN) علما بأن ثابت تأين حمض HCN هو 7.2×10^{-10} عند درجة حرارة 25°C .

الحلـ



$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_w = 10^{-14}, \quad K_a = 7.2 \times 10^{-10}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = 1.38 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = \sqrt{K_h / C} = \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-5}}{0.1}} = 1.17 \times 10^{-2}$$

أي أن درجة التميؤ تقريبا 1.17 %

مثال : اذا كان ثابت تأين هيدروكسيد الألومنيوم عند درجة حرارة 25°C هو 1.8×10^{-5} . احسب ثابت التأيين ودرج التميؤ لكلوريد الألومنيوم في محلول درجة تركيزه 0.001 جرام جزئ/لتر .

الحلـ

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ gm ion/L}$$

$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-)$$

$$\text{pOH} = -\log (10^{-3})$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - 3 = 11$$

أي أن الرقم الهيدروجيني قد زاد بمقدار 4 وحدات من 7 حتى 11 . وبالتالي يقع المحلول في منطقة القلوي .

أمثلة محلولة علي التميؤ :

مثال : احسب درجة تميؤ محلول عبارة من سيانيد البوتاسيوم (KCN) علما بأن ثابت تأين حمض HCN هو 7.2×10^{-10} عند درجة حرارة 25°C .

الحلـ



$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_w = 10^{-14}, \quad K_a = 7.2 \times 10^{-10}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = 1.38 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = \sqrt{K_h / C} = \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-5}}{0.1}} = 1.17 \times 10^{-2}$$

أي أن درجة التميؤ تقريبا 1.17 %

مثال : اذا كان ثابت تأين هيدروكسيد الألومنيوم عند درجة حرارة 25°C هو 1.8×10^{-5} . احسب ثابت التأيين ودرج التميؤ لكلوريد الألومنيوم في محلول درجة تركيزه 0.001 جرام جزئ/لتر .

الحلـ

أسئلة علي باب الكيمياء الكهربائية

- 1 - اكتب عن التحليل الكهربائي ثم ناقش بالتفصيل عن التحليل الكهربائي لمصهور مبينا شرحك بالرسم .
- 2 - ناقش : أ - قانونا فراداي ب - الخلية الجلفانية ج - جهد الاختزال
- 3 - اشرح مع الرسم إيجاد التوصيل لمحلول اليكترولتي . ثم بين كيف يمكن حساب ثابت الخلية (k) من حساب الاتصال النوعي ثم بين تأثير التركيز علي الاتصالية مع الرسم المعد لذلك .
- 4 - محلول $\frac{1}{2}$ ع لالكتروليت بين قطبين بلاتين لمسافة قدرها 1.72×10^{-2} متر ومساحة قدرها 4.5×10^{-4} له مقاومة قدرها 25 أوم . احسب مكافئ الاتصالية لهذا المحلول .
- 5 - تكلم عن التحركية الأيونية (Ionic mobilities) .
- 6 - اذكر تطبيقات قياس الاتصالية مع الشرح لكل ما تذكر .
- 7 - اشرح بالتفصيل التجارب الخاصة لإيجاد عدد الانتقال (Transport number) .
- 8 - اكتب نبذة عن :
 - أ - قياس القوة الدافعة الكهربائية . ب - القوة الدافعة الكهربائية للقطب الانعكاسي . ج - تطبيقات جهد القطب .
- 9 - اكتب عن :
 - أ - نظريات الأدلة
 - ب - منحنيات التعادل
 - ج - المعايرة بواسطة قياس فرق الجهد
 - د - القنطرة الملحية
- 10 - أ - ماذا يعني بقيمة الأس الأيدروجيني لمحلول ثم عرف الدليل وبين كيف يمكن استخدامه لإيجاد الاس الأيدروجيني لمحلول .

ب - وجدت (pk) لدليل 6.2 وضع في محلول غير معلوم الأس الأيدروجيني .
 لوحظ ان اللون يأخذ 4.5 جزء في المنطقة الحمضية ، 5.5 في المنطقة القاعدية .
 فما هي قيمة pH لهذا المحلول .

11 - أ - اشرح الملتصود بالمحلول المنظم ؟ أوصف المحلول المنظم لأي أس أيدروجيني .
 ب - اشرح النظرية الكيميائية (نظرية هانتزش) .

12 - قارن بين التوصيل عبر سلك فلز وآخر لمحلول اليكترولتي . ثم عبر برسم
 تخطيطي لتجربة تحليل كهربوي موضحا اتجاه سريان الالكترونات والكاثيونات تجاه
 القطبين ثم بين أيهما يحدث عنده اكسدة والآخر إختزال .

13 - اذكر ما تعرفه عن تأثير الأيون المشترك ، وما هو ؟

14 - بين باختصار عمل الأيون المشترك في ترسيب كل من المجموعة الثانية والمجموعة
 الرابعة . مع ذكر الوسط وكيفية الترسيب .

الباب العاشر

الكيمياء الحركية Chemical Kineties

في باب الديناميكا الحرارية . أوضحت الدراسة ما إذا كان التفاعل الكيميائي يحدث بصورة تلقائية أولا يحدث . ولكن لا توضح الدراسة كيف يمكن ثبوت سرية التفاعل تحت مجموعة من الظروف العملية ، وعن ماهي ميكانيكية تحويل المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة . فمثلا تحويل الأندروجين والأكسوجين إلى ماء عند تفاعل كل منهما عند درجة حرارة 25°م لا يمكن إدراكه . ولكن لو وضعت قطعة من البلاتين في وسط التفاعل كعامل حفاز فإن التفاعل يسير معطيا كمية كبيرة من الحرارة . إذا فهذا الباب عموما يختص بدراسة معدل التفاعل عند أي درجة من الحرارة والتركيز ، العامل الحفاز ، الضوء ، اللزوجة ، المذيب المستخدم كوسط للتفاعل مثل هذه الدراسة هي موضوع الكيمياء الحركية. والأساس في هذه الدراسة الحركية التأكيد على موضوعين :

أولهما : معرفة معدل التفاعل (rate of reaction) وخصوصا في العمليات الصناعية ، لأنه يساعد الكيميائي إختيار العامل الحفاز الأفضل للتفاعل حتي يعطي نواتج إقتصادية .

ثانيهما : كيفية حدوث التفاعل الكيميائي Haw deos a chemical reaction occur بمعنى إعطاء معلومات لتدل على ميكانيكية التفاعل والتي تعتبر واحد من أهم المشاكل في الكيمياء الحديثة .

The reaction rate معدل التفاعل :

التفاعلات الكيميائية تنقسم إلى عدة أقسام

A – Extremely fast reactions أ – تفاعلات سريعة جدا

هذا النوع من التفاعل هو التفاعل الأيوني (تفاعلات أيونية تحدث في الطبيعة ووقوعها لحظي ، ومن هذه الأنواع تفاعلات التفاعل (أحماض قوية وقواعد قوية) في الأوساط المائية وتنتهي هذه التفاعلات في خلال 10^{-7} ثانية ، كذلك تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة ليعطي كلوريد الفضة (راسب) ، كذلك بعض التفاعلات الغازية حيث من شدة السرعة لمعدل تفاعلاتها تحدث فرقة . مثل تفاعل تفكك مركب

$N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$. إذا معدل مثل هذه التفاعلات لا يمكن حسابها تحت ظروف عادية ولكن يوجد تقنية خاصة مطوعة لحساب معدل هذه التفاعلات .

ب - تفاعلات متوسطة السرعة B- Moderately slow reactions

معظم سرعات مثل هذه التفاعلات الكيميائية يمكن إدراكها، أي من المناسب قياسها معمليا . ومن هذه الأنواع عضوية وغير عضوية . مثل تفاعل تفكك يوديد الأيدروجين ليعطي أيدروجين + يود عند درجة حرارة 450°C ، كذلك تفاعل الأسترة كما :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

عند درجة حرارة الغرفة .

ج - تفاعلات بطيئة جدا C- Very slow reactions

عديد من التفاعلات عند حدوثها لا يمكن إدراكها أو إحساسها عند درجة حرارة الغرفة ، ويمكن أن تكون مؤكدة ثيرموديناميكيا بأن ΔG° سالبة ؟ مثال ذلك ، الجازولين، البنزين ، الغاز الطبيعي ، الفحم لا يحترق في الهواء في درجة حرارة الغرفة الا بواسطة الكبريت أو اللهب . بحيث لو خلطنا البنزين والهواء في اسطوانة موتور ثم يسقط عليه لهب فإننا نلاحظ عند احتراقه محدثا فرقة . كما عند احتراق الجازولين والفحم ليعطي كمية كبيرة من الحرارة . أيضا عندما يخلط الأوكسجين والأيدروجين لا يتكون أي كمية ولو بسيطة من الماء عند درجة حرارة الغرفة ولو تركا لأصوام .

نستنتج مما سبق أن كل التفاعلات يمكن أن توضع لدراسة الحركة تحت عوامل خاصة . ولكن التفاعلات التي لها معدل تفاعل متوسط هي أفضل التفاعلات التي من السهل تناولها . ومعدل سرعة التفاعل هو "سرعة ما لمواد يتفاعل ليعطي ناتج عند أي لحظة " ومعرفة معدل سرعة التفاعل من حساب تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة سواء بالنقص أو الزيادة علي التوالي لكل وحدة زمن . كما نعبر عن الزمن بالثانية ، والتركيز نعبر عنه بالمول / لتر .

إذا وحدات المعدل هي مول لتر⁻¹ ثانية⁻¹ . وبالنسبة للتفاعلات الغازية نستبدل التركيز بالضغط جو ثانية⁻¹ .

اعتبر التفاعل :



(10) الكيمياء الحركية

فلو رسمنا العلاقة بين تركيز أحد المواد المتفاعلة مع الزمن (t) كما هو موضح في الشكل (1) . حيث نلاحظ مثلما يحدث نقص في تركيز المواد المتفاعل فإن معدل التفاعل يتناقص مع الزمن . وتركيز المواد الناتجة يزداد . إذا القيم العددية لمعدلات التفاعل سوف تختلف معتمدة علي الزمن او الفترة الزمنية التي تؤخذ في الاعتبار لتغير التركيز ، ولو أخذنا تغير بسيط في الزمن ولو $dt = t_2 - t_1$ ففي هذه الفترة الزمنية من التغير الوجيه فإن سرعة التفاعل تكون محسوبة وتكون ثابتة خلال فترة التفاعل او هذا التغير المحدود من التركيز $dx = X_2 - X_1$ اذا معدل التفاعل يمكن حسابه بواسطة اشتقاق التركيز مع الزمن كما في الشكل (1) أي أن معدل التفاعل .

$$\frac{X_2 - X_1}{T_2 - T_1} = \frac{dx}{dt} = -\frac{dB}{dt}$$

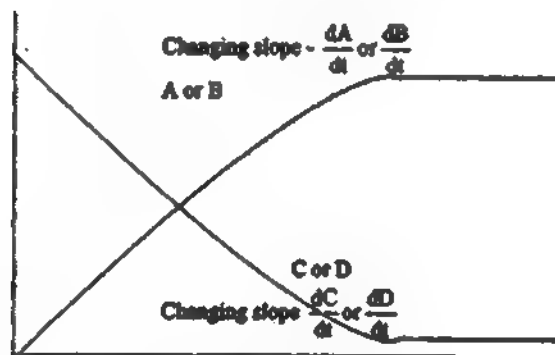


Fig. (1) The concentration of reactants as a function of time for the reaction $A + B \longrightarrow C + D$

ففي الشكل (1) نلاحظ أن المنحني غير خطي والليل لكل منحني يتغير مع استمرار الزمن ، إذا معدل التفاعل يعتمد علي زمن التفاعل والتركيز ويكون معدل إختفاء كل من تركيز المواد المتفاعلة يمكن التعبير عنها علي النحو التالي :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(A)}{dt} = -\frac{d(B)}{dt} \quad -2$$

حيث كلا من (A, B) تركيز المواد المتفاعلة ، والاشارة السالبة تشير الي أن تركيز كلا من (A or B) يقل مع الزمن ، والشق الآخر وهو المواد الناتجة (C or D) يمكن كتابتها علي هذه الصورة .

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(C)}{dt} = \frac{d(D)}{dt} \quad -3$$

فمن المعادلة (2, 3) نفس معدل اختفاء تركيز المواد المتفاعلة يساوي معدل ظهور

المواد الناتجة إذا يمكن أن نعبر عن معدل التفاعل من الاختقاق الآتي :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(A)}{dt} = -\frac{d(B)}{dt} = \frac{d(C)}{dt} = \frac{d(D)}{dt}$$



فإننا نجد في تكوين المركب (C) ثلاثة أضعاف المركب (A) ، وثلاثة أنصاف معدل

إختفاء المركب (B) ، ففي معدل هذا التفاعل ربما يمكننا التعبير عنه بواسطة المشتقة المكافئة الآتية :

$$\frac{dx}{dt} = -3 \frac{d(A)}{dt} = -\frac{3}{2} \frac{d(B)}{dt} = \frac{d(C)}{dt}$$

ومن معدل التفاعل السابق (الظاهري) أن المعدل مختلف لإختلاف المكونات ، ولهذا

يجب أخذ واحد ليكون هو معدل التفاعل وخاص للتفاعل .

ففي حالة الشكل (2) لتركيز المواد المتفاعلة والنواتج مقابل الزمن يعطي خط مستقيم

ويمكن أن نقول أن $A \longrightarrow B$ مهل المنحني الخاص به ثابت .

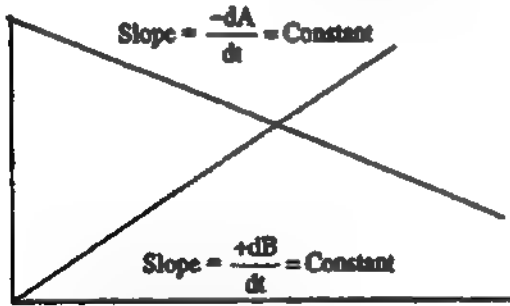


Fig. (2) Concentration of reactant and product as a function of time for the reaction $A \longrightarrow B$

وبمعنى آخر لا يعتمد علي الزمن سواء للمواد المتفاعلة او المواد الناتجة وفي أغلب

الظن مواد التفاعل خلال فترة التفاعل .

Rate determination

تقدير المعدل

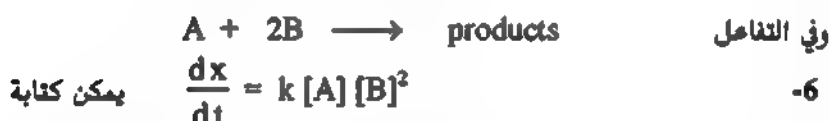
لتقدير معدل التفاعل الكيمياء عمليا : وجود حمام مائي لثبوت درجة حرارة النظام

عند درجة ثابتة ، ساعة إيقاف المعدل الزمني ، بورق مخروطي يوضع في الحمام . ماصة

لأخذ العينات من الدورق علي فترات ثابتة ومعلومة ، وتعيين السرعة من تركيز المواد المتفاعلة أو تركيز المواد الناتجة كما أن تركيز المواد يمكن تقديرها بأحد الطرق التحليلية المناسبة . كما يمكن قياس الضغط كما في حالة الغازات ، التوصيل للمحالييل الأليكترولية وامتصاص الضوء للضوء المستقطب الخ .

ثابت السرعة : Velocity constant

ففي قانون فعل الكتلة ، يتناسب معدل التفاعل الكيميائي تناسباً طردياً لتركيز المواد المتفاعلة ، أو ناتج تركيز المواد المتفاعلة مرفوع للأس مساوية لعدد الجزيئات الداخلة في التفاعل " ففي هذا التفاعل البسيط



حيث (k) معدل التناسب ويعرف بثابت السرعة أو ثابت المعدل النووي ، وهو يعتمد على درجة الحرارة ، ويختلف من تفاعل لتفاعل آخر . المعادلة رقم (5 و 6) نجد أن ثابت المعدل النووي يساوي معدل التفاعل عندما يكون تركيز الجزيئات لكل المواد المتفاعلة مساوياً للوحدة .

الرتبة – الجزيئية – ميكانيكية التفاعل (آلية التفاعل):

Order – Molecularity and Mechanism of reaction

من الواضح علمياً أن العلاقة بين المعدل والتركيز للمواد المتفاعلة والمشاركة في التفاعل كما مبين في المعادلات (5 و 6) متساوية أو ربما غير متساوية . مثل هذه المعادلة والتي توصف العلاقة بين تركيز الأيونات الداخلة في التفاعل والمعدل تسمى بالتعبير المعدل ، فهذا المعدل التعبيري هو الذي يؤدي لفهم رتبة التفاعل . ففي تفاعل معين للمواد (A, B and C) ونفترض أن المعدل يتناسب مع تركيز المادة (A) مرفوعة للأس (α) ، تركيز (B) مرفوعة للأس (β) وتركيز (C) مرفوعة للأس (γ) . فيكون معدل التفاعل هو :

$$\frac{dx}{dt} = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma}$$

حيث أن كلا من (α , β and γ) ثوابت وتدل علي رتبة التفاعل مع الاحتفاظ لكل من (A, B and C). علي التوالي . وعلى أي حال فإن رتبة التفاعل الكلي هو مجموع الأسس لتركيز الحدود للمواد المتفاعلة الداخلة في تعبير المعدل .

$$\text{Order of reaction (n)} = \alpha + \beta + \gamma$$

Where $n = 0$ (Zero order reaction)

$n = 1$ (First order reaction)

$n = 2$ (Second order reaction)

$n = 3$ (Third order reaction)

حيث (n) تأخذ قيم تبدأ من الصفر وحتى 3

ولمعالجة معدل التفاعل كمها فمن الضروري تقسيم التفاعلات الى أحادي وثنائي وثلاثي الرتبة ، وتفاعل الأحادي والثنائي هما الشائعان ، بالرغم من الرتبة الجزئي فهو أيضا معروف ، وتفاعل الرتبة الصغري والثلاثي نادر وجودهما .

تفاعل أحادي الرتبة . هو واحد من التفاعلات التي يكون فيه التفاعل متناسب مباشرة لأول أس في التركيز بالنسبة لواحد فقط من المواد المتفاعلة عند درجة الحرارة المثبتة مثال ذلك لمثل هذه التفاعلات :



في هذه التفاعلات المذكورة عالية نجد واحد جزئي فقط أو ذرة هي التي يحدث لها تغير أو أن التفاعل يعتمد عليها ، أو نقول بأنها أحادية الجزيئية . وبالنسبة لتفاعل ثنائي الرتبة . وهو أن التفاعل يعتمد علي اثنين فقط من المواد المتفاعلة الداخلة في التفاعل، كما يمكن أن المواد الداخلة في التفاعل متشابهة مثل :



أو مختلفتين



ففي المثال السابق إثنين من المواد (ذرات ، جزيئات أو أيونات) يجب أن تصطدم قبل البدء في التفاعل مثل هذا النوع ثنائي الجزيئية . وكمثال للتفاعل الثلاثي الجزيئية .



حيث أن معدل التفاعل وجد أنه يتناسب طردياً مع الأس الأولي لتركيز الأكسجين، مربع تركيز أكسيد النيتروجين . كما يعرف بثلاثي الجزيئية أيضاً .

وربما يمكن تعريف الجزيئية (Molecularity) بأنه عدد الكونات (ذرات ، جزيئات ، أيونات) الداخلة في التفاعل في تصادمات أحادية . فدائماً الجزيئية ما تكون كل العدد الداخل في التفاعل . بينما الرتبة يمكن أن تكون صفر أو كل العدد أو جزيئية .

ومن الملاحظ من التفاعلات السابقة أن الجزيئية أو الرتبة متماثلان بمعنى أن التفاعل الأول أحادي الرتبة أو أحادي الجزيئية ، ثنائي الرتبة أو ثلاثي الرتبة ، ولكن يوجد بعض التفاعلات لا يوجد فيها رتبة التفاعلات متعائلة في الجزيئية . كمثال لذلك . أكسدة الحديدوز بفوق أكسيد الأيدروجين في المحاليل المائية كما في هذه المعادلة القياسية .



فمعدل أيون الحديدك يكون على هذا الشكل .

$$\frac{d[\text{Fe}^{+3}]}{dt} = k[\text{Fe}^{+2}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

وبالتالي يكون هذا التفاعل من الدرجة الثانية . فنحن نجد أن صياغة المعدل الدالة الأسية لشقوق التركيز تختلف عن معامل المعادلة القياسية للمواد المشاركة لإتزان المعادلة . وبالتالي تؤكد المعادلة القياسية أن كل الجزيئات أو الأيونات الداخلة في التفاعل للتفاعل مع بعضها باستمرار ، بمعنى أن التفاعل لا يدخل في خطوة التفاعل بصدمات أجسام ثلاثية .

First order equation

معادلة الرتبة الأولى

تفاعل الرتبة الأولى : نجد واحد جزئ فقط لازم وضروري لسريان التفاعل ، كما يمكن التعبير عنه بالمعادلة الآتية :



أي أن المعدل يتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة وهو (A) ، نفترض أن تركيز المادة المتفاعلة (A) عند زمن قدره صفر هي (a) مول/لتر ، (x) مول/لتر تتحلل بعد زمن قدره (t) ، إذا القيمة (a - x) مول/لتر هي القيمة المتبقية من (A) . فيكون معدل التفاعل .

$$\frac{dx}{dt} \propto (a-x) \text{ or } \frac{dx}{dt} = k[a-x] \quad -7$$

حيث k - ثابت المعدل النوعي (specific rate constant) ، أو ثابت السرعة .
ويمكن إعادة توزيع المعادلة (7) بهذا الشكل .

$$\frac{dx}{(a-x)} = k dt \quad -8$$

وبالتفاضل

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = k \int dt \quad -9$$

$$-\ln(a-x) = kt + C \quad -10$$

لمعطي

حيث (C) ثابت التفاضل . فعندما تكون $t = 0$ فإن $x = 0$ وبالتالي (C) يكون مساويا $(-\ln a)$ وبالتعميض في المعادلة (10) لتعطي .

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a \quad -11$$

$$\text{or } k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \quad -12$$

وهي المعادلة الحركية (الآلية) لتفاعل الرتبة الأولى . ووحدات (k) .

$$\text{Unit of } k = \frac{\text{mole lit}^{-1} \text{s}^{-1}}{\text{mole lit}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

ومن تقييم وحدات قيمة (k) وجدت قيمة (k) لا تعتمد علي التركيز ومن ذلك نمبر عن وحدات قيمة (k) بالدقيقة⁻¹ أو الثانية⁻¹ ، وللتأكد ما إذا كانت قيم التجربة العملية ، أو المعطاة معمليا لا تخضع أو تخضع للقانون (12) . فإنه يلزم تطبيق إحدي الطرق الآتية .
1 - التركيز الابتدائي (a) ، تركيز المواد $(a-x)$ عند أزمنة مختلفة (t) سوف تستبدل في القانون (12) فلو وجدت قيمة (k) ثابتة خلال التجارب الدقيقة ، فإن التفاعل يكون أحادي الرتبة ، وإذا اختلفت القيم مع إختلاف الزمن فإن التفاعل ليس من الرتبة الأولى .

المعادلة رقم (12) يمكن ان تكتب بصورة أخرى :

$$\log (a - x) = \frac{k t}{2.303}$$

لأي تجربة فإن (a) تكون ثابتة ، ويرسم العلاقة $\log (a - x)$ مقابل الزمن فإنه ينتج دائما خط مستقيم مع مقطع $\log a$ ، وميل الخط المستقيم يعطي قيمة $\left(\frac{-k}{2.303} \right)$

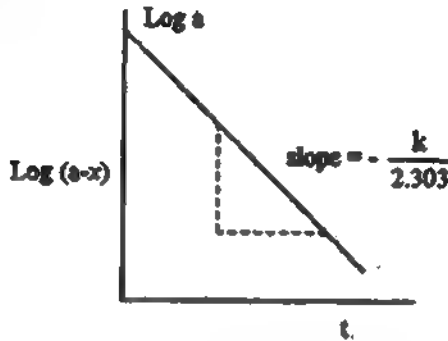


Fig. (3) First order reaction

ويرسم العلاقة $\log \frac{a}{(a-x)}$ مقابل الزمن فإنه يعطي خط مستقيم من خلال مرور

الزمن اللازم لإجراء التفاعل مع ميل قدره مساويا $\frac{-k}{2.303}$

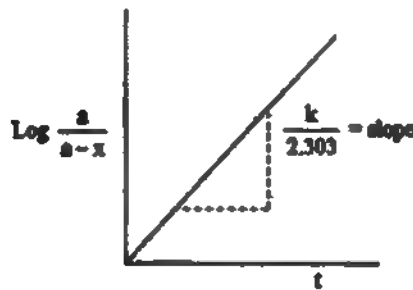


Fig. (4) First order reaction

3 - استخدام فترة عمر النصف . الزمن اللازم لكي يجعل التركيز الابتدائي

لينخفض للنصف أي أن (x) مساوية (0.5 a) . بالاستبدال في المعادلة

$$t_{0.5} = \frac{2.303}{R} \log = \frac{a}{a - 0.5a} = \frac{a}{\frac{1}{2}a} = \frac{2a}{a}$$

ف نجد أيضا أن فترة عمر النصف ($t_{0.5}$) لا تعتمد علي التركيز الابتدائي ، وكما أن فترة عمر النصف تعين عمليا . باستخدام عدة تركيزات إبتدائية فلو تبين أن $t_{0.5}$ تختلف من حالة الي حالة أخري فإن هذا التفاعل لا يعتبر تفاعل من الدرجة الأولى والعكس صحيح .

أمثلة :

التفكك الحراري لخامس اكسيد النتروجين (N_2O_5) . يتفكك خامس اكسيد النتروجين في وجود رابع كلوريد الكربون عند 30م كما هو مبين بالمعادلة



وحيث أن كلا من N_2O_5 , NO_2 يذوب في رابع كلوريد الكربون بينما (O_2) يتحرر ويخرج من المذيب ، ويمكن قياس الأكسوجين بمقياس مدرج متصل بدورق التفاعل كما في الشكل (5) .

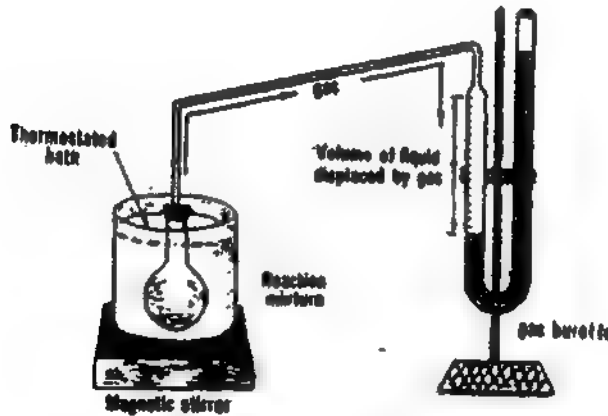


Fig (5): Gas burette for measuring the rate of evolution of a gas during a chemical reaction.

وبمرور الزمن يقاس الأكسوجين ، وعند اتمام خروج الأكسوجين فول فرضنا أن الحجم الكلي (V_{∞}) للأكسوجين ، (V_t) حجم الأكسوجين عند أزمنة مختلفة .

V_{∞}	التركيز الابتدائي (a) هو
V_t	التركيز الزمني (x) هو

وبالتعويض في المعادلة

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

مثال : يتفكك ديازونيوم كلوريد بنزين طبقا للدرجة الأولى :

Time (min)	5	10	15	20	∞
Volume of N_2 (ml)	17.5	29.7	38.2	44.3	58.3

الحل

بالتعويض بالمعادلة

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

$$k_1 = \frac{2.303}{5} \log \frac{58.3}{58.3 - 17.5} = 0.0713 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{2.303}{10} \log \frac{58.3}{58.3 - 29.7} = 0.0712 \text{ min}^{-1}$$

$$k_4 = \frac{2.303}{10} \log \frac{58.3}{58.3 - 44.3} = 0.0713 \text{ min}^{-1}$$

نلاحظ أن قيم (k) ثابتة مع مرور الزمن

Pseudo first order reaction

معادلة الرتبة الأولى الكاذبة

من المعروف أن التفاعلات يمكن أن تكتسب ظاهرة التفاعل الكاذب (زائف) . اعتبر

التفاعل الآتي :



ومعدل التفاعل لهذا التفاعل هو

$$\frac{dx}{dt} = k' [A]$$

حيث (k') ثابت المعدل والذي يحتوي علي شق تركيز المادة (A) . ويعرف بهذا

بأنه تفاعل من الدرجة الأولى الكاذب .

وكمثال علي هذا النوع تميز الإستر .

(10) الكيمياء الحرارية

يتحلل الإستر في المحاليل المائية بصورة بطيئة جدا ويمكن قياس معدل التحلل بإضافة معامل حفاز (مساعد) من الأحماض المعدنية مثل يد كل ، والعامل الحفاز لا يظهر في المحاليل المائية .



من الواضح أن الماء (مذيب) موجود بكمية كبيرة ، وبالتالي فإن مثل هذا التفاعل تفاعل كاذب ، وعلي هذا يعتمد علي تركيز خلاات الميثيل وبتطبيق القانون

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_1}$$

حيث $(T_\infty - T_1)$ تمثل قيمة (x) كمية الإستر التي تحللت ، $(T_\infty - T_0)$ تمثل (a) التركيز الابتدائي للإستر .

مثال : واحد مل من خلال الميثيل وضعت في دورق يحتوي 40 مل من يد كل تركيزه ، عند درجة حرارة 25م . حسب 2 مل من الخلوط عند عدة أزمنة مختلفة ، لقياس تركيزه بواسطة هيدروكسيد الصوديوم وكانت نتائجه كالتالي :

Time (s)	0	1200	4500	7140	∞
NaOH used	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

الحل

$$\text{Methyl acetate (a)} = T_\infty - T_0 = 47.15 - 24.36 = 22.79 \text{ ml}$$

$$\text{Methyl acetate (a - x)} = T_\infty - T_1 =$$

$$k_1 = \frac{2.303}{1200} \log \frac{22.79}{47.15 - 25.85} = 5.62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = \frac{2.303}{7140} \log \frac{22.79}{47.15 - 31.12} = 5.44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

من تطابق قيم (k) معدل التفاعل ثابت من الدرجة الأولى

مثال : إذا علم أن الميل للتفاعل $2 \text{ N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ عند 35°C هو $3.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. أحسب ثابت معدل التفاعل k - بفرض ان التفاعل من الرتبة الأولى .

الحل

$$\text{Slope} = -k/2.303 \quad \text{من المعادلة :}$$

وبالتعويض

$$-K = 2.303 \times -3.86 \times 10^{-5} \\ = 1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

مثال : في تجربة لعملية تكسير $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ عند 35°C كان التركيز الابتدائي 0.03 mol/l . ماهو تركيز المادة بعد 30 دقيقة ؟ . وكم عدد الدقائق المستخدمة لتكسير المادة لتصل 0.02 mol/l ؟ إذا علم أن قيمة ثابت معدل التفاعل هي $8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. وهذه القيمة السابقة ولكن بالدقائق بعد التحويل :

الحل

$$\frac{3.5 \times 10^{-4}}{15} \times \frac{60}{\text{min}} = 8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

ومن المعادلة

$$\log \frac{A_0}{A} = \frac{Kt}{2.303} \\ \log \frac{0.03}{A} = \frac{8.31 \times 10^{-3} \times 30}{2.303} \\ = 0.1055$$

$$\frac{0.03}{A} = 1.275 \quad \text{بأخذ مقابل اللوغاريتم}$$

$$\therefore A = 0.02353 \text{ mol/l}$$

وباستخدام المعادلة السابقة لإيجاد الزمن اللازم للتحلل إلى 0.02 m/10.02 .

$$\log \frac{0.03}{0.02} = \frac{8.1 \times 10^{-3} \times t}{2.303}$$

$$2.303 \times \log 1.5 = 8.1 \times 10^{-3} \times t$$

$$\therefore t = 50.0 \text{ min}$$

أخذ لإيجاد الزمن اللازم للتفكك بنسبة 90%

$$\log \frac{0.03}{0.02} = \frac{8.1 \times 10^{-3} \times t}{2.303}$$

$$2.303 \times \log 10 = 8.1 \times 10^{-3} \times t$$

$$\therefore t = 284 \text{ min}$$

مثال : تحليل السكروز

هذا التفاعل يسري في وجود عامل حفاز من الاحماض المعدنية . يتحول السكروز الي أحادي السكريات من الجلوكوز والفركتوز . ويقاس بجهاز خاص لذلك (البولاريمتر). زاوية الدوران للضوء المستقطب السكروز يدور خط الاستقطاب الي ضوء يميني الانحراف (يميني الدوران) (dextro-rotatory) ، بينما الجلوكوز والفركتوز ينتج دوران في الاتجاه العاكس (شمالي الدوران) (Levo-rotatory) . ولو أن (α_0) ، (α_∞) زوايا الانحراف الابتدائي والنهائي (α_t) زاوية الانحراف بعد زمن قدره (t) . اذا $a = (\alpha_0 - \alpha_\infty)$ التركيز الابتدائي للسكروز $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ تكافئ $(a - x)$ او التبقية بعد زمن قدره t بالعموم .

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

وهذا التفاعل أحادي الرتبة حيث ان الماء موجود بكثرة في التفاعل كوسط .

أمثلة أخرى علي التفاعل من الرتبة الاولى:

الغازات



في حالة المحاليل



Second order equation

معادلة ثنائي الرتبة

يعرف تفاعل الرتبة الثانية . معدل التفاعل يتناسب مع ناتج تركيز كلا من المواد المتفاعلة مرفوعة لأول قوة أي أن

$$\frac{dx}{dt} [A] [B] = k [A] [B]$$

ومن الجدير بالذكر ان هذا التفاعل يمكن أن يسير علي حالتين :

الحالة الأولى : لو أن تركيز المادة (A) مساوي (B)

$$\frac{dx}{dt} = k [A]^2 = k (a - x)^2 \text{ or } \frac{dx}{(a - x)^2} = k dt \quad -13$$

$$\text{وبالتكامل} \quad \int \frac{dx}{(a - x)^2} = k \int dt \frac{1}{a - x} = kt + C \quad -14$$

حيث (C) ثابت التكامل . ولايجاد (C) نعتبر $t = 0$ فإن $X = 0$ في $\frac{1}{a} = (C)$,
المعادلة (14) .

$$\frac{1}{a - x} = kt + \frac{1}{a} \text{ or } kt = \frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{a} \quad -15$$

$$kt = \frac{a - (a - x)}{a(a - x)} \text{ or } k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a - x)} \quad -16$$

وعندما $A \neq B$ فإنه يلزم من اثبات كلا من تركيز المادة (A) والمادة (B) تكون المعادلة :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x) \text{ or } \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k dt \quad -17$$

وبتكامل المعادلة (17) والاستبدال .

$$k = \frac{2.303}{t(a - b)} \log \frac{b(a - x)}{a(a - x)} \quad -18$$

$$k = \frac{1}{\text{time} \times \text{concentration}} \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1} (k) \text{ وحدات}$$

ويمكن حساب قيمة (k) بعدة طرق :

1 - الترميز المباشر ، بإيجاد قيم كل من (a), (x) أو (a, b and t) بالنسبة للزمن فإننا نحصل على علاقة خطية . فلو أن قيم (k) ثابتة في جميع مراحل الأزمنة فإن التفاعل ثنائي الرتبة .

2 - بطريقة الرسم (a) يرسم القيمة $\frac{1}{(a-x)}$ مقابل الزمن ، للتفاعل $2A \rightarrow \text{product}$

فإننا نحصل على خط مستقيم بميل قدره k والجزء المقطوع يساوي $\frac{1}{a}$ شكل (a)

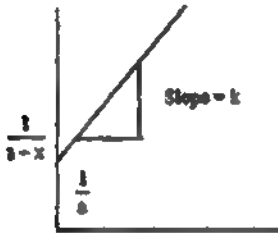


Fig. (6a) $2A \rightarrow \text{products}$

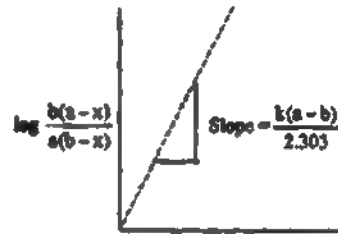


Fig. (6b) $A + B \rightarrow \text{products}$

وكما هو واضح من الشكل (b) فإن ميل النحني يساوي المقدار $\frac{(a-b)}{2.303}$. وبمعرفة

التركيزات الابتدائية فإننا نحصل على قيمة k .

ثالثاً : إيجاد فترة عمر النصف ، وبالترميز كما تم سياقه في المعادلة الخاصة بالرتبة الأولى فإننا نحصل على

$$t_{0.5} = \frac{1}{k} \frac{0.5a}{a(0.5a)} = \frac{1}{ak} \quad -19$$

من المعادلة (19) نجد فترة نصف العمر تتناسب عكسياً مع التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة .

ومن أمثلته : تحليل الاستر في وسط قاعدي .

Third order reaction

تفاعل الرتبة الثالثة

التفاعل $A + B + C \rightarrow \text{products}$. وأسهل المعادلات أن نعتبر المواد

الثلاث متساوية التركيز أي أن $a = b = c$.

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \quad -20$$

(10) الكيمياء الحركية

$$= \frac{1}{2t} \times \frac{x(2a-x)}{a^2(a-x)^2}$$

ومن أمثلته التفاعل بين كلوريد الحديدك وكلوريد القصديروز في وسط مائي



وفي الحالات الغازية . اختزال اكسيد النتروجين (ثلاثي الرتبة).



ولثنائي الرتبة التكسير الحراري للأوزون $3\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{O}$

مثال : ثابت معدل التفاعل لتكسير HI هو 3.06×10^{-3} لتر / مول دقيقة عند

410°C ، وإذا كان التركيز الابتدائي كان 0.36 مول/لتر . احسب :

أ - التركيز بعد 12 دقيقة منقضية ب - عدد الدقائق التي تستغرق عندما

يتغير التركيز إلى 0.25 مول / لتر ، ج - فترة عمر النصف لهذا التكسير الحراري .

الحلـ

أ - باستخدام المعادلة $\frac{1}{A} - \frac{1}{A^0} = Kt$

$$\frac{1}{A} = 3.06 \times 10^{-3} \times 12 + \frac{1}{0.36}$$

$$= 0.3672 + 2.777$$

$$\frac{1}{A} = 3.144$$

$$A = 0.318 \text{ mole/l}$$

ب - من المعادلة السابقة

$$\frac{1}{0.25} - \frac{1}{0.36} = 3.06 \times 10^{-2} \times t$$

$$t = 40 \text{ min}$$

ج - المعادلة الآتية لفترة عمر النصف لتفاعلين الرتبة الثانية

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_a}$$

حيث (a) - التركيز الابتدائي ، k - معدل التفاعل

$$t_{1/2} = \frac{1}{\frac{3.06 \times 10^{-2}}{\text{mol/min}} \times 0.36 \times \text{mol/l}}$$

$$= \frac{1}{0.0110} = 90.9$$

مثال : عند دراسة تكسير (NOCl) عند 200°C حراريا كانت النتائج التي حصلت عليها هي :

time	0	200	400	700	800
Conc.m/l	0.025	0.0202	0.0169	0.0136	0.0120

هل هذا التفاعل إما يكون صفر أو أحادي أو ثنائي الرتبة في المركب NOCl ؟.

الحل —

بال تطبيق في المعادلة الصغرية ملاحظ الآتي

$1/[\text{NOCl}]$	=	40	49.5	59.2	73.5	83.3
Log NOCl	=	-1.60	-1.69	-1.77	-1.87	-1.92

وبرسم هذه العلاقة بيانيا $1/[\text{NOCl}]$ مقابل t . يلاحظ أن هذا التفاعل يعتبر من الرتبة الثانية ويكون $\text{rate} = k [\text{NOCl}]^2$.

تأثير درجة الحرارة علي معدل التفاعل :

نحن الان بصدد دراسة تأثير التركيز علي معدل التفاعل مع الأخذ في الاعتبار أن تظل درجة الحرارة ثابتة . فقد وجد علميا أن زيادة درجة الحرارة تؤدي بالتالي الي زيادة في معدل التفاعل بين التغير في رتبة التفاعل بينما يظل التركيز ثابت . فيما هو الا تعجيل في معدل التفاعل وملاحظ في كل من التفاعلات الغازية والسوائل فما عدا التفاعل الآتي :



حيث أن معامل درجة الحرارة صغير السالبة . ومن خلال القاء الضوء علي النظرية الأساسية لكل عمليات المعدل لتأثير الحرارة ، فقد وجد أرهينيوس (1889) من خلال ملاحظة تجاربه تغير لمعدل التفاعل النوعي (k) مع درجة الحرارة المطلقة . كما أكن التعبير عنه بهذه العلاقة .

$$\log k = A' - \frac{B}{T}$$

(10) الكيمياء الحركية

حيث أن كلا من (A') , (B) قيم الثابت موجبة لأي تفاعل ، ولإيجاد كل من الثوابت (A', B) من تقاطع المنحني والميل علي الترتيب للخط المشتق من رقم k \log مقابل $\frac{1}{T}$ ، والشكل اللوغاريتمي للمعادلة (1) يكون :

$$k = A e^{-B/T} \quad -21$$

ويمكن اشتقاقها علي الصورة الآتية

بإدخال معامل بولتزمان (Boltzmann's factor) $e^{-B/RT}$ حيث (E) طاقة التنشيط للتفاعل ، A - معامل اللوغاريتمي او معامل أرهينيوس R - ثابت الغاز . وكلا من (A, B) لا يعتمدان علي درجة الحرارة وتعين بواسطة صفات الجزيئات المتفاعلة ، وبأخذ لوغاريتم المعادلة (22) نحصل علي :

$$\log k = \log A - \frac{E}{RT} \quad -23$$

حيث المعادلة (23) تشبه المعادلة (20) والقيمة $-\frac{E}{RT}$ - مساوية لميل الناتج من

$\log K$ مقابل $\frac{1}{T}$ والقيمة $(\log A)$ مساوية للجزء المقطوع . ويتفاضل المعادلة (23)

بالنسبة الي درجة الحرارة المطلقة لتعطي :

$$\frac{\partial(\ln k)}{\partial T} = \frac{E}{RT^2} \quad -24$$

$$\text{or} \quad d(\ln k) = \frac{E}{R} T^{-2} dt \quad -25$$

وبتكامل هذه المعادلة (25) بين نهايتي k_1, k_2 و درجات الحرارة T_1, T_2 لتعطي :

$$\int_{k_1}^{k_2} d(\ln k) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{R} T^{-2} dT$$

بفرض أن (E) لا تتغير مع T

$$= \frac{E}{2.303} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ or } \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad -26$$

وبمعلومية المعدل النوعي لدرجتي الحرارة فإن القيمة (E) يمكن حسابها

جدول (١) يبين بعض قيم (A, E) لبعض التفاعلات الأحادية والثنائية الجزيئية

1 - Unimolecular reaction	E KJ / mole	A S ⁻¹
1 - C ₂ H ₅ Cl → C ₂ H ₄ + HCl	254.4	4 × 10 ¹⁴
2 - C ₂ H ₅ Br → C ₂ H ₄ + HBr	218.8	7 × 10 ¹²
3 - CH ₃ COOC ₂ H ₅ → C ₂ H ₄ + CH ₃ COOH	200.0	3 × 10 ¹²
4 - C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ COOH → C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ + CO ₂	96.2	1 × 10 ¹⁴
2 - Bimolecular reaction	E KJ / mole	A Lit mol ⁻¹ s ⁻¹
1 - 2 HI → H ₂ + I ₂	186.2	1.6 × 10 ¹¹
2 - 2NO ₂ → 2NO + O ₂	112.5	9.4 × 10 ⁹
3 - CH ₃ COOC ₂ H ₅ → CH ₃ COO ⁻ + C ₂ H ₅ OH	6.5	7.9 × 10 ⁵
4 - CH ₃ I + (C ₂ H ₅) ₃ N → CH ₃ N(C ₂ H ₅) ₃ I	40.6	2.1 × 10 ⁴

مثال : وجد قيمة الثابت الترمي لمدل تكسير الأسيتون ثنائي حمض الكربوكسيل في المحاليل المائية 47.5 × 10⁻⁵ ثانية⁻¹ عند 293 فهرنهيت 56 × 10⁻⁵ ثانية⁻¹ عند 313 فهرنهيت . احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

الحلـ

in the presnt case

$$\text{At } T_1 = 293 \text{ K ; } k_1 = 47.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 313 \text{ K ; } k_2 = 576 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

بالاستبدال :

$$\log = \frac{576 \times 10^{-5}}{47.5 \times 10^{-5}} = \frac{E}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{313 - 293}{313 \times 293} \right)$$

$$\text{or } E = 95150 \text{ J mole}^{-1}$$

$$= 95.15 \text{ KJ mole}^{-1}$$

The activation energy

طاقة التنشيط

تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات التي بتلقائية تصطم مع بعضها البعض قبل أن يبدأ التفاعل . فمن الممكن حساب عدد الصدمات التي تبدأ في التفاعل من النظرية الحركية بين الجزيئات لأي نظام عند أي زمن معين .

كما وجد أن عدد جزيئات التصادم المحسوبة تتجاوز عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل وأكبر بكثير من مضاعفات الرقم عشرة . ومثل هذا التصور يؤدي الي استنتاج وهو أن كمية بسيطة فقط من التصادم بين الجزيئات هي المسؤولة عن التفاعل. والآن سوف ندخل تصور الحالة النشطة (activation state) لكي تفسر العدد البسيط المسئول عن التفاعل لمعظم التفاعل الكيميائي . فطبقا لهذا التصور ان جزيئات المواد المتفاعلة لا تسير مباشرة لمعطي مواد ناتجة في النظام إلا بعد إضافة كمية من الطاقة لكمية الطاقة الموجودة في الجزيئات أساسا. هذه الكمية المضافة تعرف "بطاقة التنشيط"، وعندما تكون الجزيئات حاملة لهذه الطاقة تسمى بالجزيئ المنشط ويمكن توضيح هذه العلاقة بالشكل (7).

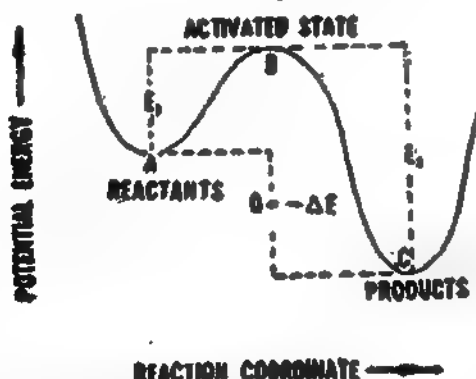


Fig. (7) Variation of potential energy of reactant molecules as they undergo chemical reaction

كما هو ملاحظ من الشكل (7) نجد (A) تمثل معدل الطاقة للمواد المتفاعلة (C) تمثل المواد الناتجة ، (B) تمثل أدنى كمية من الطاقة اللازمة للمواد المتفاعلة لتخطي العملية للتفاعل . والجزيئات (B) في هذه المنطقة تكون منشطة . ولهذا فإن الجزيئات يجب أن تكون نشطة قبل حدوث التفاعل . لذا فإن المواد (A) لا تعطي الناتج (C) إلا بعد المرور علي المنطقة (B) . أي تأخذ المسار $A \rightarrow B \rightarrow C$ أي أن الجزيئات في

المنطقة (المواد المتفاعلة) تتطلب طاقة مقدارها (E_1) وأن المنطقة (C) تتطلب طاقة مقدارها (E_2) حيث (E_1, E_2) هما طاقا التنشيط للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة علي الترتيب.



ومن الملاحظ أن طاقة التنشيط للمواد المتفاعلة المأخوذة أكبر من طاقة التنشيط للمواد المتفاعلة المنتجة . وتكون المحصلة للطاقة خروج حرارة والتفاعل في هذه الحالة طارد للحرارة والعكس يكون التفاعل ماص للحرارة . وعندما يكون النظام عند حالة الإتزان أي أن:

$$k_1 (\text{reactants}) = k_2 (\text{products})$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\text{products}}{\text{reactants}} = K \quad -27$$

فعند تغير ثابت الاتزان مع درجة الحرارة طبقا للمعادلة الترموديناميكية

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$$

بالاستبدال عن قيمة (k) نحصل علي (k_2, k_1) .

$$\frac{d(\ln k_1/k_2)}{dT} = \frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad -28$$

$$\text{ie} \quad \frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad -29a$$

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B \quad -29b$$

وبلاحظ أن (29a, 29b) يشبهان معادلة أرهينيوس . ولو أن الثابت (B) يساوي الصفر فإن أرهينيوس يمكن كتابتها علي هذه الصورة .

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{constant } A$$

(10) الكيمياء الحركية

حيث أن هذه العلاقة تربط بين كل من معدل التفاعل والثابت (A) بطاقة التنشيط (E) ودرجة الحرارة . والثابت (A) يعرف بمعامل التردد .

مثال : إذا كان ثابت معدل التفاعل لتكسير كلوريد النيتروز NOCl هو $8^{-10} \times 2.6$ لتر/مول ثانية عند 27°C . وكان ثابت معدل 4.9×10^{-4} لتر/مول ثانية عند 127°C ، احسب طاقة التنشيط الكلية لهذا التفاعل .

الحلـــــــــــــــــ

من العلاقة وبالتعميـــــــــض

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2.303 \times 8.314 \text{ j/k.mol} \left(\frac{300 \times 400}{400 - 300} \right) \log \frac{4.9 \times 10^{-4}}{2.6 \times 10^{-8}} \\ &= 98.0 \text{ k.j} \end{aligned}$$

مثال : احسب قيمة (k) عند درجة 500k . من المعلومات السابقة .

$$\begin{aligned} \log \frac{k_2}{k_1} &= \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ &= \frac{98.0 \times 10^3 \text{ j/mol}}{2.303 \times 8.31 \text{ j/k.mol}} \times \frac{(500 - 400) \text{ K}}{400 \times 500 \text{ K}^2} \end{aligned}$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = 2.57 \quad , \quad \frac{k_2}{k_1} = 3.7 \times 10^2$$

$$K_2 = 3.7 \times 10^2 \times 4.9 \times 10^{-4} = 0.8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

أسئلة علي الكيمياء الحركية

- 1 - عرف العبارات الآتية
 - أ - ثابت السرعة للتفاعل
 - ب - المعادلة الحركية للتفاعل أحادية الرتبة .
- 2 - عرف الفرق بين الجزيئية وبين رتبة التفاعل . وضح إجابتك بمثال . ثم أوصف طريقة عمر النصف لإيجاد رتبة التفاعل .
- 3 - أوصف الطرق الهامة لإيجاد رتبة التفاعل .
- 4 - اشتق التعبير الكينماتيكية لتفاعل ثنائي الرتبة من حيث تساوي وضع هدم تساوي المواد الداخلة في التفاعل .
- 5 - اشتق معادلة أرهينيوس الآتية

$$k = Ae^{-E/RT}$$
- 6 - وضح كتابة وبالرسم اذا لزم الامر تأثير الحرارة علي معدل التفاعل .
- 7 - عرف المعادلة الكينماتيكية لتفاعل ثلاثي الرتبة بالأقسام الثلاثة . ثم اكتب المعادلة الدالة علي ذلك لواحد منها (لأبسط المعادلات) .

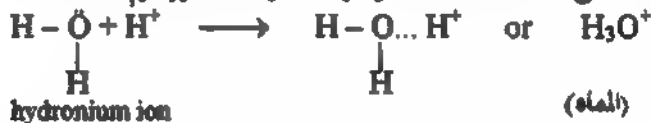
البنية الجزيئية

الأحماض والقواعد - تحليل الأملاح

Acids and Bases – Salt hydrolysis

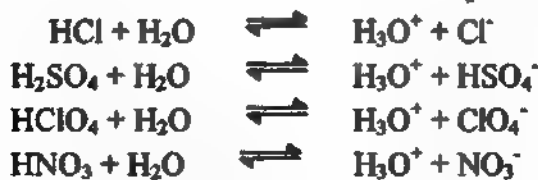
مفهوم البروتون للأحماض :

بناءً على شغل قام به بروستيد، ت-إم-لورى 1923. على أن مفهوم البروتون للأحماض هو الذى يمكن تفسير الإيزان الأيونى فى المحاليل بشكل مقبول. وطبقاً لهذا المفهوم على أن الحمض هو تلك المادة التى تعطى بروتون (H^+) فى المحلول. هذا البروتون دائماً وأبداً يتكون مع جزئى واحد أو عدة جزيئات مع الذيب (solvated) بما يسمى بالصولفاى. كما فى المحاليل المائية. ويعرف بأيون الهيدرونوم (H_3O^+).

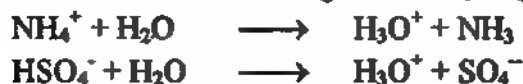


فى مثل هذا الشكل من المحاليل، أن البروتون يعطى قياس تركيز أو القوة الأيونية لهذا الحمض.

وبالنسبة للصفة الحمضية للحمض نفسه لابد من وجود مذهب بصفة مطلقة، حيث أن الأحماض الآتية مثل HCl الجاف، H_2SO_4 الجاف، HNO_3 الجاف، حمض البيركلوريك HClO_4 الجاف لا يحول ورقة عباد الشمس الزرقاء الى حمراء أو حتى يتفاعل مع المعادن، وهذا يعنى أن الحمض يعطى الصفة الحمضية فى وجود المذهب (الماء مثلاً). كما هو فى الأمثلة الآتية:



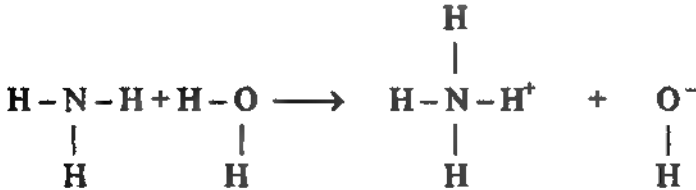
وهذا أيضاً يؤدى الى مفهوم آخر. أى جزئى متعادل يمكن أن يعطى بروتون. حيث أن الحمض فى صورته غير متاين. كما فى الأمثلة الآتية أيون الأمونوم (NH_4^+) وأيون الهيدروكربونات (البكربونات) HSO_4^- غير متاين.



القاعدة: هي (ما تقابل البروتون)

والتعريف التقليدي للقاعدة هي المادة التي تمنح أيون الهيدروكسيد في المحلول التي ترتبط بأيون الأيدروجين المتولد من الحمض في الوسط المائي. والآن سوف نعرف أنه يوجد بعض المذيبات الأخرى بجانب الماء بحيث أن الأكسجين ليس من جزيئات المذيب وتكتسب الصفة القاعدية، عندما يذوب أمهد الصوديوم (NaNH₂) (sodamide). في النشادر السائل بواسطة أيون الأميد (NH₂⁻) بدلا من أيون الهيدروكسيد. لتغطيه هذا التعريف للقاعدة يجب أن يكون غير محدد وهذا يعني أن القاعدة عبارة عن جزئ أو أيون الذي يقبل بروتون قادم من محلول حمضي. وتعين هذه القاعدة بواسطة ثباته وبمساعدة البروتون في المحلول.

وطبقا لهذا التصور للقاعدة المواد الآتية: هيدروكسيد الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم ما هي إلا مواد تساهمية كهربية في الطبيعة وهي أملاح. والقاعدة لها هي أيون الهيدروكسيد. كما أن أيون الكلوريد قاعدة $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ إلا أنه ضعيف القاعدية، أما البروتون بسهولة يشارك معه كشرط ويرتبط مع الماء ليكون أيون الهيدرونهوم. كما توجد أمثلة أخرى كقاعدة NH_2^- ، CH_3COO^- ، CO_3^{2-} وجزئ الأمونيا NH_3 .



ammonia accepting a proton from water to produce $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Acid Base Relationship

العلاقة بين القاعدة والحمض

عندما يفقد الحمض بروتون في المحلول ليعمل على أنه حمض، فإن الجزء (الشق) المتبقى لجزيئه ما هو إلا أيون، والذي عليه الميل في أخذ أو استقبال بروتون. ولهذا فهو كأنه قاعدة مرة أخرى.



مثل هذا من الحمض والقاعدة نلاحظ أنه زوج مقترن، بمعنى أى منهما أى القاعدة أو الحمض ما هو إلا زوج ومقترن للآخر. مثال ذلك مجموعة أيون النترات عبارة عن قاعدة مقارنه لحمض النتريك والأمونيا (NH_4^+) عبارة عن حمض مقارن لقاعدة النشادر NH_3 . كما في المحلول



في هذه المعادلة هنا يكون Cl^- قاعدة مقترنة للحمض H_3O^+ عبارة عن حمض مقترن للقاعدة (H_2O). هذا السلوك في الحقيقة العامة أنه عندما يتفاعل الحمض مع القاعدة يكون الناتج حمض مقترن للقاعدة والقاعدة مقترنة للحمض



فإننا نجد أن Base (II) قاعدة مقترنة للحمض Acid (I)، والحمض Acid (II)

حمض مقترن للقاعدة Base (I)
أمثلة:



نلاحظ أن الحمض القوي يعطى قاعدة ضعيفة مقترنة وقوى التأيين في المحلول بينما الحمض الضعيف يعطى قاعدة قوية مقترنة كما أنه ضعيف التأيين أو عديم التأيين (feebly ionised) أو ضعيف التأيين بعض الشيء.

فالماء عموماً عبارة عن المذيب الشائع ويعتبر وحيد السلوك، بمعنى يمكنه أن يعطى بروتون أو يستقبل بروتون، ففي التفاعل:



هذه القاعدة الثنائية يمكن تمثيلها بالمعادلة الآتية :



acid (1) base (1) acid (2) base (2)



وكما هو معلوم بأنه مذهب معطى وأخذ للبروتون (amphiphrotic solvat) وهذا يعنى إذا كان مستقبل أو قابل للبروتون فإنه يعرف (Protophilic) بينما العكس بأن يفقد أو يعطى بروتون فإنه يعرف (protogenic)، فالسائل الأمونيومى كمثال على ذلك يعتبر المذهب (protophilic) بينما حمض الخليك يعتبر (protogenic) أما المذيبات التى لا تملك هذه الصفة بمعنى لا تكتسب أو تفقد تعرف (aprotic).

التعريف العام لكادى وإلساى Cady and Elsey's more general definition

قد عرف كادى وإلساى (1928) المذهب الفاقد والمكتسب البروتون. على النحو التالى: الحمض هو المذاب الذى مباشرة يتفكك أو بواسطة التفاعل مع المذهب يعطى أنيون يميزه المذهب، والقاعدة هو المذاب الذى مباشرة يتجمع أو بواسطة التفاعل مع المذهب تعطى كاتيون يميزه المذهب. ففى حالة مذهب الماء. مميز الكاتيون (H_3O^+)، ومميز الأنيون (OH^-) ويمكن تمثيله على النحو التالى



وبالتالى جميع المركبات التى تعطى (H_3O^+) فى الماء فإنها تكون عامله كحمض، وأن كل المركبات التى تعطى OH^- فى الماء فإنها تكون عامله كقاعدة.



إذا الذى يعطى (NH_4^+) هو العامل كحمض، بينما الذى يعطى (NH_2^-) هو العامل كقاعدة. ففى حالة المذيبات الغير محتويه على بروتون (non-protonic) مثل رابع أكسيد النتروجين (N_2O_4).



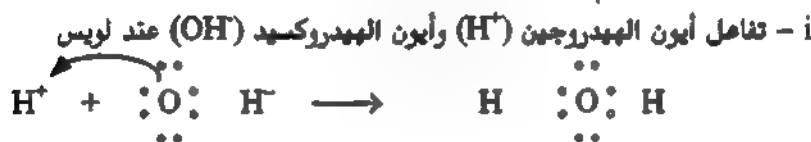
وعلى هذا فالمركبات مثل NaNO_3 التي تعطى NO_3^- هي القاعدة والمركبات مثل NOCl التي تعطى NO^+ سوف تعمل كحمض

The Lewis Concept (1939)

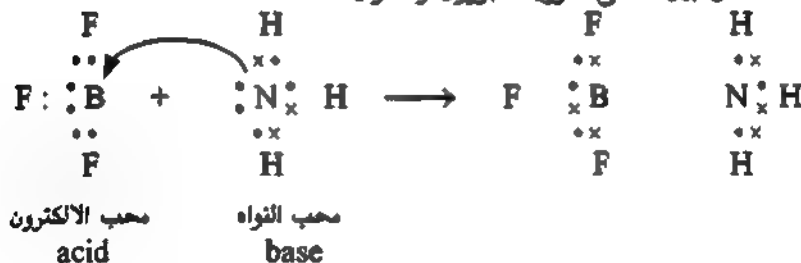
تصور أو مفهوم لويس 1939

وتبعاً لمفهوم لويس المقترح 1939 (G.N. Lewis) ينص على أن المركبات التي يمكن أن تكتسب أو تفقد زوجين من الإلكترونات، بمعنى أن المركبات المكتسبة للإلكترونات يمكن أن تكون الحمض، أم المواد التي تفقد زوج من الإلكترونات (عاطيه) بأنها تعرف بالقاعدة. وهذا هو المصروف بحمض وقاعدة لويس على التوالي. وكذلك يعرف مفهوم الحمض عند لويس "electrophile" بينما القاعدة "Nucleophile" أي محب للإلكترون، محب النواة.

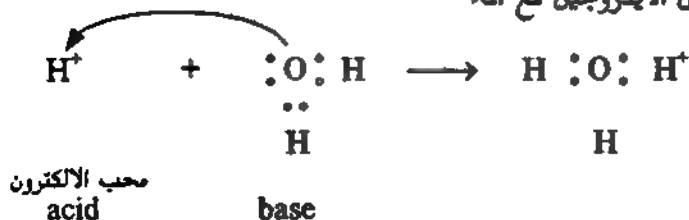
في المثال التالي المفهوم الحمض والقاعدة عند لويس:



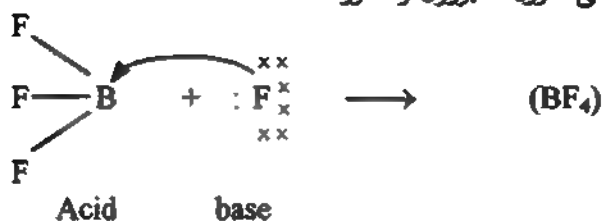
ii - تفاعل بين ثلاثي كلوريد البورون والأمونيا



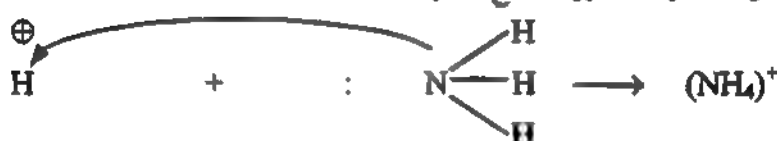
iii - ارتباط أيون الأيدروجين مع الماء



iv- ارتباط ثلاثي فلوريد البورون والكلور :



v- ارتباط أيون الأميدروجين مع الأمونيا



وبالرغم من ذلك فإن هذا المفهوم واسع المدى، وأن مفهوم البروتون هو المناسب والأفضل من منظور الكيمياء الكهربائية.

The Usanovich concept

مفهوم أوزانوفيش:

طبقاً لهذا المفهوم: الحمض هو أي مادة قادرة لتعطى كاتيونات ترتبط مع أنيونات أو إلكترونات أو تتعادل مع قاعدة لتعطى ملح. إذا الحمض طبقاً ذلك يكون كاتيون، كاتيون معطى، أو زوج من الإلكترونات مكتسبة. والقاعدة أي مادة تعطى أيونات أو إلكترونات ترتبط مع الكاتيونات أو تتعادل مع حمض لتعطى ملح.

مثال ذلك في تفاعل الحمض - قاعدة



فالركب Na_2O عاطي لأيون الأكسوجين $(\text{O})^{2-}$ ، بينما مركب (SO_3) يرتبط بالأكسوجين لذا فإن الأخير هو الحمض، وأكسيد الصوديوم هو القاعدة. في تفاعل $\text{Cl}_2 + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{NaCl}$. فإن معدن الصوديوم يفقد إلكترون والكلور يستقبل الإلكترون (يكتسب)، لذا نجد أن الكلور هو الحمض، والقاعدة عبارة عن معدن الصوديوم.

Salt hydrolysis

تحلل الملم:

من المعلوم أن الماء النقي متعادل في تكوينه، لأن في التغير السابق (OH^-) ، (H_3O^+) تماماً متزن مع بعضه. فلو أزعجنا واحد منهما سيحدث تغير في مثل هذا النظام ويحدث خلل إما حدوث للوسط حمضي أو قاعدي. هذا التغير الناتج خلال هذه الظاهرة

تسمى بتحليل الملح salt hydrolysis إذا يمكن تعريف تحليل الملح بالآتي. بأنه ناتج عن الكاتيون أو الأنيون للملح عندما يتفاعل مع الماء (الذي يسمي) ليعطي إما وسط حمض أو قاعدي. ولشرح هذا الموضوع فإنه يجب التعرض لأربع حالات:

1- أملاح ناتجة عن حمض قوى وقاعدة ضعيفة:

كلوريد الحديدك، كلوريد الأمونيوم، كبريتات النحاس. نجد أن الحمض قوى وقاعدته المقترنة ضعيفة، والحمض القوى يعيل إلى إعطاء عدد من البروتونات، بينما القاعدة المقترنة تعيل إلى اكتساب الناتج "ضعيفة" ويكون ناتج الاتزان الأيون للماء وجود أيون (H^+) بكمية. مثل هذه الأملاح لهذا تعطي محاليل حمضية.

فمثلا كلوريد الأمونيوم الذي يتكون من كمية مكافئة ومتعادلة لحمض قوى (HCl) وقاعدة ضعيفة (NH_4OH) ففي وجود الماء فإن الملح سوف يتأين كاملاً إلى $(NH_4^+ \text{ and } Cl^-)$



وبأن القاعدة المقترنة Cl^- للحمض القوى HCl ضعيفة بينما الحمض المقترن الكاتيون NH_4^+ للقاعدة الضعيفة NH_4OH قوية فإن الأيونين يتفاعلان مع الماء ليعطيا:



لذا نلاحظ أن الحمض المقترن الكاتيون (NH_4^+) قوى يعتبر محدود والبروتون المشارك سوف ينتقل إلى الوسط ويرتبط بالماء بعدد كاف ليكون أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) . وأن القاعدة المقترنة الأيون ضعيف. وهذا ظاهر من الليل الضعيف له لكسب بروتونات عند أي مدى. وبالتالي فإن المحلول سوف يكتسب الصفة الحمضية لوجود أيون الهيدرونيوم المساهم من التفاعل (1).

Hydrolysis constant ثابت التحلل:

التحلل لكلوريد الأمونيوم أيضا يمكن تمثيله بالمعادلة:



$$\frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K_H \quad (H_2O \text{ being constant}) \quad -1$$

ويعرف (K_H) بثابت التحلل وفي الشكل العام لتحلل الملح (AB)

$$K_H = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]} \quad -2$$

وللتمثيل الأدق فإن قيمة النشاطية يجب إدخالها في المعادلة السابقة لقانون فعل الكتلة

$$K_H = \frac{^a[H^+] \times ^a[BOH]}{^a[B^+]} \quad -3$$

كما أن النشاطية (a) عبارة عن ناتج التركيز (c) ومعامل النشاطية (f) أى أن

$$K_H = \frac{^aH^+ \times ^aBOH}{^aB^+} = \frac{fH^+ \times fBOH}{fB^+} \quad -4$$

وبالنسبة للمحاليل المخففة حيث أن القوة الأيونية ضعيفة جداً، f_{BOH} تصل للوحدة وكذلك أيضاً النسبة f_{H^+}/f_{B^+} وفي المعادلة (4) سوف تختزل وتصل إلى:

$$K_H = \frac{^cH^+ \times ^cBOH}{^cB^+} \quad -5$$

والمعادلة الأخيرة (5) تطبق على المحاليل المخففة.

العلاقة بين (K_H , K_W and K_B) Relation between K_H , K_W and K_B

من الواجب أن نلاحظ عند حالة الاتزان للتفاعل المتحلل، فإنه يوجد اتزانين في المحلول وهما.



$$K_B = \frac{(NH_4^+)(OH^+)}{(NH_4OH)} \quad \text{ويعتبر قانون فعل الكتلة على الأول}$$

وعلى الثانى $(OH^-)(H^+) = K_W$ حيث أن (K_B) و (K_W) هما ثابتى التآين للقاعدة والماء على التوالي. ويقسم المعادلة الثانية على الأولى نحصل على:

$$\frac{K_W}{K_B} = \frac{(H^+) \times (OH^-)}{(NH_4^+)} \times \frac{(NH_4OH)}{(OH^-)} = \frac{(H^+)(NH_4OH)}{(NH_4^+)} = K_H$$

$$\text{or } \frac{K_W}{K_B} = K_H$$

إذا ثابت التحلل (K_H) للملح يتغير عكسياً مع ثابت التفكك K_B للقاعدة ولهذا فإن القاعدة الضعيفة لها أعلى ثابت تحلل للملح.

العلاقة بين ثابت التحلل ودرجة التحلل

Relation between hydrolysis constant and degree of hydrolysis

درجة التفكك يمكن التعبير عنها بمدى سريان التحلل ويمكن أن تعين بالكسر المولي للملح عند وصوله إلى حالة الاتزان، ونرمز له بالرمز (h). نفترض مبدئياً واحداً مول من ملح يتفكك في حجم (V) لتر، (h) هي درجة التفكك. فعند حالة الاتزان نجد أن $(\frac{1-h}{V})$ ، الكتلة النشطة للملح الغير متأين، $(\frac{h}{V})$ هي الكتلة النشطة للحمض الحر والقاعدة. أما الكتلة النشطة للماء فتؤخذ ثابتة، ولهذا فإن قانون فعل الكتلة:

$$K_h = \left(\frac{\frac{h}{V} \times \frac{h}{V}}{\frac{1-h}{V}} \right) = \frac{h^2}{(1-h)V} = K_h$$

وحيث أن (h) صغيرة جداً والقيمة ($1-h$) يمكن اعتبارها مساوية للوحدة والقانون يختزل إلى:

$$K_h \times V = h^2 \quad \text{or} \quad h = \sqrt{K_h \times V}$$

أي أن درجة التحلل تتناسب طردياً مع مربع الجذر التربيعي للتخفيف. بأخذ

$$\text{المعادلة} \quad K_H = \frac{K_w}{K_B} \quad \text{نحصل على: -}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w V}{K_B}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_B C}}$$

حيث (C) التركيز الابتدائي.

حساب تركيز أيون الأيدروجين

Calculation of hydrogen ion concentration

تركيز أيون الأيدروجين في هذه الحالة هو $\left(\frac{h}{v}\right)$ أى أن:

$$H^+ = \frac{h}{v} = hc = H^+$$

باستبدال قيمة (h) من المعادلة (5)

$$H^+ = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{K_w V}{K_b}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b V}} = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}}$$

$$-\log H^+ = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} \log K_b$$

$$pH^+ = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C$$

$$= 7 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C$$

ففي هذه الحالة نبرهن أن pH دائما أقل من (7). ومحلل الملح للحمض القوي والقاعدة الضعيفة حمضى الوسط.

مثال: أحسب قيمة الأس الأيدروجيني لمحلل تركيزه 0.15 مول من كلوريد الأمونيوم. علما بأن ثابت التفكك 1.8×10^{-5} .

$$pH^+ = \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} \log C$$

$$\log C = \log (0.15) = -0.8239, pK_w = \log K_w = 14$$

$$pK_b = -\log K_b = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.757$$

$$pH = 7 - 2.3785 + 0.4119 = 5.0334$$

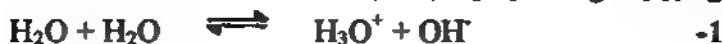
أملاح لها صفة الحمضية الضعيفة والقاعدة القوية

Salts of weak acids and strong base

كربونات الصوديوم، خلات الصوديوم، سيانيد الصوديوم ناتجة عن تركيبة من حمض ضعيف ليعطى وقاعدة قوية. فنجد أن الحمض ضعيف ومقترن بقاعدة قوية وبالتالي بأن الحمض له ميل ضعيف بروتون بتفاعله مع الماء، بينما القاعدة المقترنة القوية لها القدرة لاكتساب عدد كبير للبروتون من الماء. هذا الاعتلال يعطى الاتزان العادى فى الماء، حيث يتأين أكثر ليعوض اتزانه مما يؤدى الى زيادة لأيون (OH⁻) فى المحلول. وبالتالي يصبح المحلول قلوى الوسط (قاعدى). اعتبر سيانيد الصوديوم كمثال الذى يتكون ملحة

(11) الأحماض والقواعد - تحليل الأملاح

من حمض ضعيف (HCN) وقاعدة قوية (NaOH)، والحمض الضعيف هنا مبله ضعيف ليمطى بروتون في المحلول والاتزان هو:



إذا القاعدة القوية المقترنة للأيون (CN) قوى الميل لتثبيت البروتون والاتزان في المعادلة (1) سيتحرك في الاتجاه اليمين لإنتاج كمية كبيرة من أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيون (OH^-). ثم يتفاعل أيون (H_3O^+) مع (CN^-) طبقا للمعادلة (2) مما يؤدي الى بناء (OH^-) في تفاعلات متوالية حتى الوصول إلى الاتزان، بحيث يصبح معدل التفاعل الانمكاسي مساويا لمعدل التحلل.



وطبقا لقانون فعل الكتلة على هذا الاتزان:

$$\frac{(\text{HCN})(\text{OH}^-)}{(\text{CN}^-)(\text{H}_2\text{O})} = K_H$$

وحيث أن (H_2O) ثابتة

$$K_H = \frac{(\text{HCN})(\text{OH}^-)}{(\text{CN}^-)}$$

العلاقة بين K_H , K_w and K_A : Relation between K_H , K_w and K_A

التفاعل العام لتحلل الملح (BA) للقاعدة القوية والحمض الضعيف هو:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة :-

$$\frac{(\text{HA})(\text{OH}^-)}{(\text{A}^-)(\text{H}_2\text{O})} = K_H$$

مع ثبات تركيز الماء

$$\frac{(\text{HA})(\text{OH}^-)}{(\text{A}^-)} = K_H$$

ومن ثابت التأيين للحمض (HA)



$$\frac{(H^+)(A^-)}{(HA)} = K_A$$

كما أن الحاصل الأيون للماء هو

$$(H^+)(OH^-) = K_w$$

وبقسمة (2) على (3) نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_A} = \frac{(H^+)(OH^-) \times (HA)}{(H^+)(A)} = \frac{(OH^-) \times (HA)}{(A)} = K_H$$

∴ فإن ثابت التحلل (K_H) للملح يتناسب عكسياً لثابت التفكك (K_A) للحمض.

العلاقة بين ثابت التحلل ودرجة التحلل:

Relation between hydrolysis constant and degree of hydrolysis

نفرض أخذ واحد مول من الملح المذاب في (V) لتر، (h) هي درجة التحلل فإن:

$$K_H = \frac{(HA)(OH^-)}{(A^-)} = \frac{h/V \times h/V}{\left(\frac{1-h}{V}\right)} = \frac{h^2}{(1-h)V}$$

وحيث (h) صغيره جداً فإن:

$$K_H = \frac{h^2}{V} \quad \text{or} \quad h = \sqrt{K_H V}$$

ومن المعادلة رقم (5) السابقة

$$h = \sqrt{\frac{K_w V}{K_A}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_A C}}$$

حيث (C) التركيز الابتدائي للملح.

حساب تركيز أيون الأيدروجين:

Calculation of hydrogen ion concentration

تركيز أيون الأيدروجين في المحلول المائي لسيانيد الصوديوم. ملح ضعيف الحمضيه

قوى القاعدية. فطبقاً للتحلل يمكن حسابه كالتالي:

$$(H^+) = \frac{K_w}{(OH^-)} \quad \text{and} \quad (OH^-) = \frac{K_w}{(H^+)}$$

$$\therefore H^+ = \frac{K_w}{C}, \text{ But } h = \sqrt{\frac{K_w}{K_A C}}$$

$$\therefore H^+ = \frac{K_w}{C} \sqrt{\frac{K_A C}{K_w}} = \sqrt{\frac{K_w K_A}{C}}$$

نأخذ اللوغاريتم والتعديل نحصل على:

$$-\log (H^+) = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_A + \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C$$

وفى هذه الحالة نبرهن أن pH يجب أن تكون أكبر من 7. وبالتالي فإن الحمض الضعيف الناتج من الملح مع القاعدة القوية يكون المحلول قاعدي.

مثال: أحسب قيمة pH لمحلول من خلاات الأمونيوم علما بأن

$$K_w = 1 \times 10^{-14}, K_A = 1.75 \times 10^{-5}, K_B = 1.8 \times 10^{-5}$$

بتطبيق المعادلة السابقة

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C$$

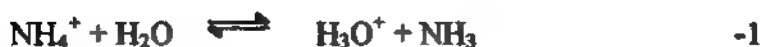
$$pH = 7 + 2.3785 - 2.2722 = 7.1063$$

$$\therefore pK_B = C = -\log (OH)$$

تحليل الأملاح ضعيفة القاعدية والحمض:

خلاات الأمونيوم، كربونات الأمونيوم. كلا من القاعدة والحمض ضعيفة والقواعد والأحماض المقترنة قوية وتفاعله مع الماء يمكن إدراكه، ولهذا يعتبر التحلل في المحاليل المائية والمحاليل المطلقة الطبيعية تعتمد على التحليل النسبي للأيونين. ولو أنهما تفاعلا بنفس القدر فإن المحلول يكون متعادل. ولو أن الكاتيون تفاعل بشكل أكبر فإن المحلول سيكون حامضي نسبيا والعكس بالنسبة للقاعدى.

ففى حالة خلاات الأمونيوم فإن التحلل هو:



كما أن الحامض الكاتيونى المقترن للقاعدة الضعيفة والقاعدة الأيونية المقترنة للحمض الضعيف كلاهما متساويان فى القوة. وأن التفاعليين يسميران على نفس القدر والاتزان

الأيوني للماء لا يتغير. ولهذا فإن التحلل لها سيؤدي الى وسط متعادل بالرغم من تحليل الملح في المحلول.

Hydrolysis constant

ثابت التحلل

تحلل خلاات الأمونيوم يمكن تمثيله كالآتي:



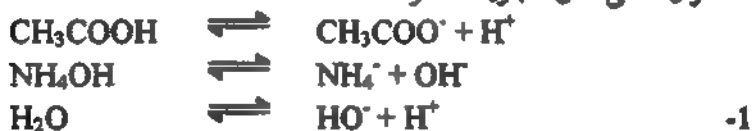
وبتطبيق قانون الكتلة على هذا الاتزان

$$\frac{(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{NH}_4\text{OH})}{(\text{NH}_4^+)(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = K_H$$

العلاقة بين K_H , K_W , K_A and K_B

Relation between K_H , K_W , K_A and K_B

الاتزان الآتي لكل الجزيئات هو:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة

$$\frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = K_A \quad -2$$

$$\frac{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_4\text{OH})} = K_B \quad -3$$

$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = K_W \quad -4$$

بقسمة 4 على 2 وعلى 3

$$\frac{K_W}{K_A \cdot K_B} = \frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{NH}_4\text{OH})}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}^+)(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)} = K_H$$

$$\frac{K_W}{K_A \cdot K_B} = K_H$$

فلو فرضنا مبدئها واحد جرام مول للملح أنذيب في (V) لتر $\rightarrow \leftarrow$ أن (h) هي درجة التحلل. ففي هذه الحالة:

$$K_H = \frac{(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{NH}_4\text{OH})}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{NH}_4^+)} = \frac{h/V \times h/V}{(\frac{1-h}{V})(\frac{1-h}{V})} = \frac{h^2}{(1-h)^2}$$

وحيث أن (h) تكون صغيرة فإن (1-h) يمكن اعتبارها مساوية للوحدة

$$K_H = h^2 \therefore h = \sqrt{K_H} = \sqrt{\frac{K_w}{K_A \cdot K_B}}$$

حساب تركيز أيون الأيدروجين

Calculation of hydrogen ion concentration

يمكن حساب تركيز أيون الأيدروجين من هذا التفاعل:



$$\begin{aligned} \therefore K_A &= \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}^+)}{\text{CH}_3\text{COOH}} \therefore \text{H}^+ = K_A \frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COO}^-} \\ &= K_A \frac{h/V}{\frac{1-h}{V}} = K_A \frac{h}{1-h} \end{aligned}$$

وبإهمال قيمه (h) فإن $(\text{H}^+ = K_A \cdot h)$. وباستبدال قيمة (h) من المعادلة (4):

$$\therefore \text{H}^+ = K_A \sqrt{\frac{K_w}{K_A \cdot K_B}} = \sqrt{\frac{K_w K_A}{K_B}}$$

بأخذ لوغاريتم الحدود

$$-\log \text{H}^+ = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_A + \frac{1}{2} \log K_B$$

فلو أن $\text{p}K_A = \text{p}K_B$ فإنتا نحصل على

$$-\log \text{H}^+ = -\log K_w$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w = 7$$

\therefore المحلول في هذه الحالة يكون متعادل خلال عملية التحلل.

Salt of strong acid and base أملاح قوية الحمضية قوية القاعدية:

فى هذه الحالة من الأملاح الحمض المقترب للقاعدة والقاعدة المقتربة للحمض كلاهما ضعيف، وليس لها ميل لكل منها لإعطاء بروتون أو اكتساب بروتون فى المحلول. وليس هناك تفاعل ذات قيمة مع الماء وأن الاتزان الأيونى للماء ($2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$) غير موجود. لذلك محاليل هذه الأملاح كلوريد الصوديوم، كلوريد البوتاسيوم، نترات البوتاسيوم، كبريتات الصوديوم تكون متعادلة.

Determination of degree of hydrolysis تعيين درجة التحلل:

من المعلوم بأنه توجد علاقة تربط درجة التحلل والحاصل الأيونى للماء، وثابت التفكك للحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة للملح ويمكن تلخيص العلاقات كما يلى:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_B \times C}} \quad (\text{strong acid \& weak base})$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_A C}} \quad (\text{weak acid \& strong base})$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_A \cdot K_B}} \quad (\text{weak acid \& weak base})$$

فلو أن كل من K_B ، K_A ، K_w معلومة فإنه يمكن حساب درجة التحلل. وأنه يجب أن نلاحظ درجة التحلل فى حالة الملح للحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة لا يعتمد على التركيز، وفى هذه الحالة قيمة (h) ليست صغيرة، والقيمة ($1-h$) لا يمكن أخذها مساوية للوحدة أو إهمالها. وأن العلاقة يمكن اعتبارها على هذه الصورة

$$\frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_w}{K_A \cdot K_B}$$

لذا فإن هذه الطريقة الدقيقة لحساب درجة التحلل تستخدم فى الشغل الحديث.

مثال: أحسب النسبة المئوية لتحلل سيانيد الصوديوم فى محلول عيارى $\frac{N}{80}$. علماً

بأن ثابت التفكك لسيانيد الصوديوم 1.3×10^{-5} والحاصل الأيونى للماء 10^{-14}

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_A C}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 80}{1.3 \times 10^{-9}}} = \sqrt{6.15 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.48 \times 10^{-2}$$

∴ درجة نسبة التحلل للملح هي (2.48%)

مثال: أحسب ثابت التحلل ودرجة التحلل لكلوريد الأمونيوم في محلول تركيزه 0.01 مولار علماً بأن الحاصل الأيوني للماء $= 10^{-14}$ ، ثابت التفكك للقاعدة $K_B = 10^{-5} \times 108 =$ حمض قوي

$$h = \sqrt{\frac{K}{K_B C}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 0.01}} = \sqrt{5.5 \times 10^{-7}} \\ = 7.4 \times 10^{-4}$$

مثال: أحسب درجة التحلل لخلات الأمونيوم لو علم أن ثابت التفكك لهيدروكسيد الأمونيوم 1.8×10^{-5} ، وحمض الخليك 1.8×10^{-5} ، والماء $= 10^{-14}$ من المعلوم أن هذا الملح ضعيف الحمض والقاعدة

$$K_H = \sqrt{\frac{K_w}{K_A \cdot K_B}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}}} = \frac{h^2}{(1-h)^2} \\ \left(\frac{h}{1-h}\right) = \frac{10^{-2}}{1.8} = \frac{1}{180} \\ 180h = 1-h \quad \therefore h = \frac{1}{181} = 5.52 \times 10^{-3}$$

2- From conductivity measurements من قياسات الإتصالية

لتعيين درجة التحلل للملح بواسطة طريقة الإتصالية، يوجد ثلاثة قياسات مختلفة لازمة للإتصالية وهي:

- 1- مكافئ الإتصالية λ_v للمحلول عند تخفيف معلوم (V).
- 2- مكافئ الإتصالية لحمض قوي أو قاعدة عند تخفيف مالا نهائي (λ_∞).
- 3- مكافئ الإتصالية لمحلول ملح في وجود زيادة من حمض ضعيف أو قاعدة فلو أن λ_v هي قيمة القياسات للإتصالية للملح عند الوصول الى حالة الاتزان بمعنى لايحدث تحلل لوجود زيادة من حمض أو قاعدة حرة ضعيفة تمنع التحلل للملح ويختزله الى الصفر تقريباً ونعتبر تحلل الملح الناتج من حمض قوي وقاعدة ضعيفة



فإن مكافئ التوصيلية (λ_v) ناتج عن أيون الأيدروجين (H^+) ، (B^+) فقط، ومن الملاحظ أن (BOH) ضعيفة جدا وليس لها تأثير على التوصيلية. فلو أن (h) هي درجة التحلل بأخذ واحد جرام مكافئ مذاب في حجم (V) لذا وأن القيمة المتبقية هي ($1-h$).
 \therefore Conductivity due to H^+ ions = $h \lambda_{\infty}$

$$\text{Conductivity due to } B^+ \text{ ions} = (1-h) \lambda_v$$

$$\text{or} \quad \lambda_v = (1-h) \lambda_v + h \lambda_{\infty}$$

$$\text{or} \quad h(\lambda_{\infty} - \lambda_v) = \lambda_v - \lambda_v'$$

$$h = \frac{\lambda_v - \lambda_v'}{\lambda_{\infty} - \lambda_v'} \quad \text{وجد أن}$$

مثال: مكافئ التوصيلية لمحلول من هيدروكلوريد الأنيلين وجد 144 م عند درجة 25 م وتخفيف معلوم، وفي وجود زيادة من الأنيلين فإن قيمة التوصيلية وجدت 103.6 ولو أن λ_{∞} لحمض الهيدروكلوريك هي 383. احسب قيمة التحلل.

$$\lambda_{\infty} = 383, \quad \lambda_v = 144 \text{ and } \lambda_v' = 103.6$$

وبالتطبيق في المعادلة

$$h = \frac{\lambda_v - \lambda_v'}{\lambda_{\infty} - \lambda_v'} = \frac{144 - 103.6}{383 - 103.6} = 0.1445$$

إذا درجة التفكك % 14.45 .

3- Farmer's distribution method

3- طريقة التوزيع لفارمر

هذه الطريقة تستخدم لتحديد درجة التحلل في حالة عندما يكون أحد مكونات الملح قاعدة ضعيفة أو حمض ضعيف يذوب في السائل وأنه لا يمتزج بالماء بينما الملح نفسه والمكون الآخر لا يذوب في هذا السائل. ولناخذ لهذه الحالة هيدروكلوريد الأنيلين. الأنيلين يعتبر الشق القاعدي الحر يذوب في البنزين بينما الملح المكون من الأنيلين وحمض الأيدروكلوريك لا يذوب في البنزين ولا يمتزج مع الماء مع أن الحمض يذوب في الماء.

ولتعيين درجة التحلل. يرج وزن معلوم مع الماء والبنزين ثم يمين وزن الإنيلين الموجود في سطح البنزين. يامرار حمض الهيدروكلوريك الجاف ثم يوزن الملح المتكون (hydrochloride formed). الوزن في السطح المائي يمكن حسابه لو عرفت نسبة التوزيع. للإنيلين بين الماء والبنزين، وهذه تجربة منفصلة يمكن معرفتها من قانون التوزيع. ومن معرفة وزن الأنيلين في الوسط المائي، فإنه يمكن حساب التحلل.

∴ مجموع الأنيلين الحر = الأنيلين في البنزين + الأنيلين في الماء

وتركيز حمض الأيدروكلوريك الحر يأخذ نفس التركيز بالجرام مول/ لتر، ويكون تركيز الملح الغير متحلل هو (التركيز الابتدائي - التركيز المتحلل)

$$\text{Now - } K_H = \frac{\text{free acid} \times \text{free base}}{\text{unhydrolysed salt}}$$

وبمعرفة K_H ، h يمكن حسابها لأن

$$K_H = \frac{h^2}{(1-h)V}$$

مثال: وجد أن معامل التجزئة للأنيلين بين البنزين والماء هو 10.1 أحسب ثابت التحلل، ودرجة التحلل للملح (هيدروكلوريد الأنيلين)، 0.9969 جرام مول في 1000 مل من ماء عندما رجعت مع 60 مل من البنزين أعطت 6.223×10^{-4} جرام مول للأنيلين هيدروكلوريد من 50 مل من البنزين (سطح البنزين).

$$0.0006223 \text{ gm mol. aniline hydrochloride}$$

$$= 0.0006223 \text{ gm mole aniline}$$

هذه القيمة أعطيت من 50 مل من البنزين (سطح البنزين)

$$\therefore 1000 \text{ c.c benzene layer would contain} = \frac{0.0006223 \times 1000}{50}$$

$$\approx 0.012440 \text{ gm mol aniline}$$

$$\text{Partition coefficient} \approx 10.1$$

$$\therefore \frac{0.012446}{\text{Aniline/water}} = 10.1$$

$$\text{Aniline in water} = \frac{0.012446}{10.1} = 0.001233 \text{ gm mol/litre}$$

وبما ان التركيز الابتدائي للملح (هيدروكلوريد الانيلين) فكان 9.969×10^{-2} مول/لتر
هذا الجزء من هذا الملح سيحدث له تحليل وكسر للأنيلين وينتقل إلى سطح البنزين

$$60 \text{ c.c of the benzene layer contain } \frac{0.0006223 \times 60}{50}$$

$$= 0.0007468 \text{ gm mol of aniline}$$

$$\therefore \text{Total free aniline} = \text{aniline in benzene} + \text{in water}$$

$$= 0.0007488 + 0.001233$$

$$= 0.001979 \text{ gm mol.}$$

حمض الاهدروكلوريك الحر يأخذ أيضا نفس التركيز للملح وهو 0.01979 جرام مول

$$\text{concentration of unhydrolysed salt} = \text{initial conc.} - \text{hydro. Conc.}$$

$$= 0.09969 - 0.001979 = 0.09771 \text{ gm mol}$$

$$\text{Now } K_H = \frac{\text{Free acid} \times \text{free base}}{\text{unhydrolysed salt}} = \frac{0.001223 \times 0.001979}{0.09771}$$

$$= 2.48 \times 10^{-5}$$

ولحساب درجة التحلل سنأخذ هذه العلاقة مع اعتبار (h) صغيرة جدا

$$K_H = \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2}{V} = h^2 C$$

$$2.48 \times 10^{-5} = h^2 \times 0.09969$$

$$h = \sqrt{\frac{2.48 \times 10^{-5}}{0.09969}}$$

$$= 0.01574$$

\therefore النسبة المئوية للتحلل 1.574 % .

4- من درجة الانخفاض في نقطة التجمد:

4- From the depression of freezing point

يعتمد الانخفاض في نقطة التجمد على عدد الجزيئات الموجودة، فعند زيادة عدد

الجزيئات الناتجة عن التآين أو التحلل، فإن درجة التجمد الظاهرية تصبح أكبر من القيمة المطلوبة.

(BA) ملح مكون من قاعدة ضعيفة وحمض قوى، والاتزان المقترح هو:



بإهمال جزئ الماء ومن هنا نلاحظ أنه كلما استهلك جزئ من (B^+) نجد تولد واحد أيون من (H^+) وجزئ من (BOH) . ولو أن (h) قيمة درجة التحلل ولنبدأ بواحد جرام مول من الملح. وبعد التحلل فإن عدد الجزيئات بعد التحلل هي $(i+h)$. ولنعتبر (i) معامل فانت هوف للحمض والملح. كما أن الجزيئات الغير متأينة للقاعدة الضعيفة لا تؤثر على الانخفاض وبالتالي:

$$\frac{\text{Observed depression}}{\text{Normal depression}} = (i + h)$$

وجدت هذه الطريقة تعطى نتائج عندما تكون عملية التحلل بكثرة بقدر كاف، ولهذا فإن قيمة $(i+h)$ مختلفة تماما عن (i) .

5- From hydrogen ion method

5- طريقة أيون الأيدروجين

يوجد علاقة بين تركيز أيون الأيدروجين ودرجة التفكك كما يلي:

$$H^+ = hc \text{ strong acid, weak base}$$

$$H^+ = \frac{K_w}{hc} \text{ weak acid, strong base}$$

$$H = K_A \times h \text{ weak acid, weak base}$$

وعلى العموم فإن تركيز أيون الأيدروجين، ربما يمكن تعيينه بواسطة القوة الدافعة الكهربائية (E.M.F) أو باستخدام أدله. (المعايرة المباشرة).

من المعلوم أن المحلول الأليكتروليتي القوي هو الذي يتأين كاملاً في المحلول المائي. فمثلاً لو وجد محلول تركيزه 0.1 مولار من كلوريد الصوديوم، فإن المحلول يحتوي على أيونات من الصوديوم تركيزها 0.1 مولار، وينفس التركيز من الكلوريد. وعلى العكس بالنسبة للمحاليل الأليكتروليتيّة الضعيفة. فإن تأينها في المحلول ضعيف ولا يتأين كاملاً في المحلول المائي، وتوجد الجزيئات كما هي متزنة مع أيوناتها في المحلول المائي. ويمكن تمثيل ذلك كما يلي:



ويكون ثابت الإتزان

$$K = \frac{(H_3O^+)(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)(H_2O)}$$

فمن المعلوم أنه في المحاليل المخففة جدا يلاحظ أن جزئ الماء يعتبر ثابت (ملاحظة عدد جزيئات الماء التي تدخل لتكوين مجموعة الهيدرونيوم H_3O^+ تقريبا 0.001 مول في اللتر لمحلول 0.1 مولن حمض الخليك) وهذا يعني أنه صغير جدا بالمقارنة مع عدد جزيئات الماء الموجودة والتي تعتبر 55.5 مول في اللتر وعليه نلاحظ :

$$\frac{(H_3O^+)(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)} = K (H_2O) K_a$$

والرمز (K_a) دائما ما يعتبر بثابت التفكك للحمض ، والمعادلة المقابلة البسيطة هي



ويكون ثابت الإتزان

$$\frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a$$

مثال : احسب ثابت الاتزان لمحلول من حمض الخليك تركيزه 0.1 مولار إذا كانت نسبة التأين 1.34% عند 25° م .

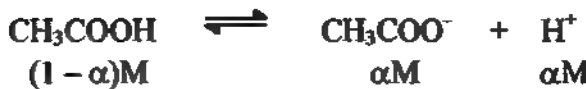


$$\begin{aligned} (0.1 - 0.0134 \times 0.1) & \rightleftharpoons 0.0134 \times 0.1 + 0.0134 \times 0.1 \\ \frac{(0.0134)^2 (0.1)^2}{(0.0987)} & = 1.819 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

مثال : احسب تركيز الأيونات في محلول من 1 مولار من حمض الخليط إذا علم أن ثابت الاتزان هو 1.819×10^{-3} .

الحلـ

من المعادلة



$$K_a = \frac{\alpha^3}{(a - \alpha)} = 1.819 \times 10^{-5}$$

أي أن

$$\alpha^2 + \alpha (1.819 \times 10^{-5}) - 1.819 \times 10^{-5} = 0$$

وبأخذ المعادلة التربيعية

$$X = -b \pm \sqrt{\frac{b^2 - 4aC}{2a}}$$

وبالتعويض نجد أن :

$$\alpha = 4.274 \times 10^{-3} = M$$

أي أن تركيز كل من الخلايا والأيدروجين هو 4.274×10^{-3} مولار وعليه فإن تركيز الحمض غير المتفكك هو :-

$$CH_3COOH = (1 - \alpha) (1 - 4.274 \times 10^{-3}) = 0.9957 M$$

ومن الملاحظ أن قيمة (α) يمكن أخذها مباشرة من المعادلة الآتية حيث أن نسبة التحلل ضعيفة جداً ويمكن إهمالها كما يلي :-

$$1.819 \times 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{(a - \alpha)}$$

$$\therefore \alpha = 4.2649 \times 10^{-3} M$$

وبالتالي يمكن إيجاد نسبة الحمض المتبقي بناءً على قيمة (α) كما سبق شرحه .

مثال : احسب تركيز كل من الأيونات الموجودة في محلول مكون بواسطة تخفيف من 0.1 مولار من HCl و 0.5 مولار من خلاات الصوديوم في لتر واحد ..
الحلـــــــــــــــــ

عملية التأين



		0.1 M	+	0.5 M
بعد عملية التأين	0.10	-		0.4 M
عند الاتزان	(0.1-y) M	yM		(0.4 + y) M

حيث عند إضافة محلول من (HCl) فإن قيمة مساوية من الخلايا سوف تتحول إلى

حمض .

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][0.4]}{[0.1]}$$

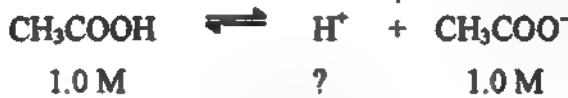
$$\therefore H^+ = 4.5 \times 10^{-6} M$$

وهذه القيمة صغيرة جدا وبناءً عليه فإن تركيز كل من الخلايا والحمض هلي التوالي هما 0.4 مولار ، 0.1 مولار .

المحاليل المنظمة

في بعض الأحيان وبالأخص في الكيمياء التحليلية يميز الي ان يكون المحلول ثابت الأس الأيدروجيني . وأيضاً المطلوب وجود محلول ثابت الأس الأيدروجيني ويكون محضر جاهز للحصول عليه في أي وقت ، وفي بعض الأحيان تحضيرها أفضل من تحضيرها لوقت الحاجة حيث ان المحلول يمكن أن يكشف فيتصل بالهواء وتحدث عملية إذابة لثاني اكسيد الكربون فتزيد من قيمة الأس الأيدروجيني ، أو تحدث عملية إذابة لبعض مكونات الإناء في المحلول وأيضاً يحدث تغير في الأس الأيدروجيني ، والمحلول المنظم يميز عليه ثبات مثل هذه المحاليل عند إضافة كمية صغيرة من حمض أو قاعدة .

ويتكون المحلول المنظم أساساً على تركيز عال نسبياً من حمض وقاعدته . مثلاً حمض الخليك وخلات الصوديوم وكلاهما (1) مولار .



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$K^+ = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$PH = \log H^+ \quad \therefore pH = 4.74$$

وبالنسبة لـ [pK] للمحلول الأليكتروليتي الضعيف يمكن إيجادها بنفس الطريقة

المماثلة للأس الأيدروجيني .

$$pK_a = -\log K_a$$

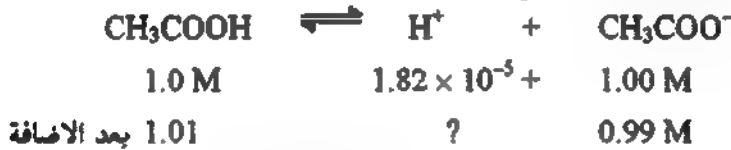
ومن الملاحظ أن $pK_a = pH$ لمحلول حمضي ضعيف والذي تركيزه الأنوني هو نفس تركيز الحمض غير التفكك .

ومما سبق يمكن أن نسوق هذا التعريف المحلول المنظم هو المحلول الذي يجعل تركيز أيون الأيدروجين ثابت في المحلول .

مثال : احسب الأس الأيدروجيني عند إضافة 0.01 مولار من HCl الي واحد لتر من محلول ، أيضا حساب الأس الأيدروجيني عند إضافة 0.0 مولار من NaOH . إذا علم أن المحلول المنظم الأس الأيدروجيني ($pH = 4.744$) وثابت التفكك لحمض الخليك 1.82×10^{-5} .

الحل —

من المعلوم عند إضافة كمية من HCl بتركيز معين الي المحلول فإنه سوف يغير او يحول كمية معادلة من الخلايا الي الحمض .



$$= \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.82 \times 10^{-5}$$

وبالتعويض

$$= \frac{(\text{H}^+) \times (0.99)}{1.01} = 1.82 \times 10^{-5}$$

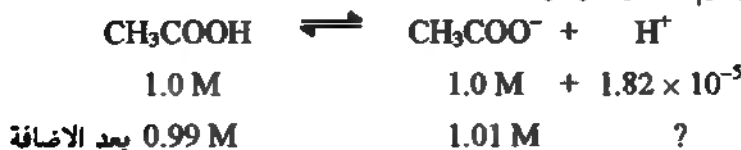
$$\therefore \text{H}^+ = 1.856 \times 10^{-5}$$

$$\therefore pH = 4.731$$

$$\therefore pH = \text{Changed} = 4.7399 - 4.731 = 8.9 \times 10^{-3}$$

إذا التعبير في الأس الأيدروجيني بعد إضافة HCl هو $10^{-3} \times 8.9$ وحدة فقط .

وبالنسبة لإضافة هيدروكسيد الصوديوم فيكون التغير كمية من الحمض تتحول الي خلاص الصوديوم بمقدار التركيز المضاف .



إذا

$$1.82 \times 10^{-5} = \frac{(1.01) \times (H^+)}{0.99}$$

$$\therefore H^+ = 1.78 \times 10^{-5}$$

$$\therefore pH = 4.749$$

أي أن عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم سيرتفع الأس الأيدروجيني من 7 إلى 11.749 وحدة أي تقريبا 12 .

ويمكن إيجاد قيمة pH من قيمة pOH

$$pOH = 14 - pH$$

$$pH = 14 - pOH$$

مثال : احسب pOH لهذا الكون.



إذا

$$\frac{(H_4^+)(OH^-)}{(NH_3)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$OH = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 9.26 \quad , \quad pH = 4.74$$

كما يمكن تحضير المحلول المنظم لو أن نسبة معدل تركيز الالكتروليت الضعيف إلى تركيز الأيون المشترك بنسبة (1 : 1) . هذه التقنية يمكن أن تستخدم لتحضير محلول منظم لكل من pH أو pOH مختلفين من pK_a ، pK_b للحمض أو القاعدة . أنظر هذه المعادلة السياقية



$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

وبأخذ لوغاريتم المعادلة المتزنة

$$\log \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log K_a$$

$$\text{or } \log [H^+] + \log \left[\frac{A^-}{HA} \right] = \log K_a$$

ويضرب طرفي المعادلة في سالب واحد

$$- \log [H^+] - \log K_a + \log \left[\frac{A^-}{HA} \right]$$

$$pH = pK_a + \log \log [H^+] + \log \left[\frac{A^-}{HA} \right]$$

وعلى العموم فإن معدل المجموعات الأيونية إلى مجموعات الجزيئية سيكون تأثيره من 10/1 وحتى 1/10 . وهذا المدى في التركيبي مكافئ للمدى في الأس الأيدروجيني .

$$pH = pK_a + \log = [K + \log 10^{-1}]$$

$$= pK - 1$$

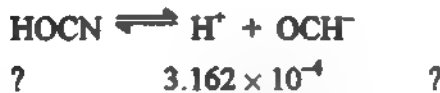
$$\text{or } pH = pK_a + \log \frac{1}{10} = pK + 1$$

مثال : ماهو التركيز المطلوب لتحضير محلول منظم من حمض السيانيك والسيانات ليمطي أس أيدروجيني 3.5 . علما بأن ثابت التفكك للحمض 1.2×10^{-4} .

الحل —

$$pH = 3.5 \quad \therefore H^+ = 3.162 \times 10^{-4} M.$$

ومن المعادلة



$$1.2 \times 10^{-4} = \frac{3.162 \times (OCN^-)}{(HOCN)}$$

$$= \frac{1.2 \times 10^{-4}}{3.162 \times 10^{-4}} = HOCH \quad 0.3795$$

وهذا يعني أي محلول له معدل نسبي 0.3795 سيمطي اس أيدروجيني 3.5 . وكما ذكر في هذا الباب يمكن أخذ هذه المعادلة .

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{salt}}{\text{acid}}$$

وهذه معادلة هيدروسون وهاسيل بالش

$$3.5 = 3.92 + \log \frac{\text{salt}}{\text{acid}}$$

$$\frac{\text{salt}}{\text{acid}} = 0.380$$

مثال : ما هو الأس الأيدروجيني لمحلول مكون من 100 مل من (HCl) تركيزه (0.15 M) ، 200 مل من الأنيلين تركيزه (0.2 M) بفرض أن المحلول الكلي 300 مل.

الحل

من القانون بالنسبة للحمض

$$\text{Mole}_{\text{HCl}} = \frac{\text{ml of solution}}{1000 \text{ ml of solution}} \times \text{mole of acid}$$

وبالنسبة لتركيز الأنيلين

$$\text{Mole}_{\text{HCl}} = \frac{200}{1000} \times 0.2 = 0.04 \text{ M}$$

ومن المعادلة



∴ التركيز

$$0.04 \text{ M} \quad 0.015 \text{ M}$$

-

قبل الإضافة

$$\text{M}250.0$$

-

$$0.015 \text{ M}$$

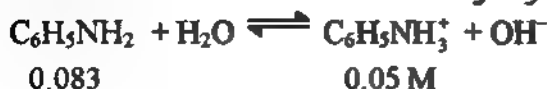
بعد الإضافة

إذا تركيز الأنيلين هيدروكلوريد بعد الإضافة في 300 مل .

$$\text{Mole of aniline Hydrochloride} = \frac{1000}{300} \times 0.015 = 0.05 \text{ M}$$

$$\text{Mole of aniline Hydrochloride} = \frac{1000}{300} \times 0.025 = 0.083 \text{ M}$$

ولهذا فإن التركيز في المحلول هو



$$0.083$$

$$0.05 \text{ M}$$

ومن قانون ثابت الإتزان

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = 4.6 \times 10^{-10} = K$$

وبالتمويض

$$\frac{[0.05][\text{OH}^-]}{[0.083]} = 4.6 \times 10^{-10} = K$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = 1.856 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 9.117 =$$

$$\text{pH} = 4.882 \quad [\text{H}^+] = 1.3129 \times 10^{-5}$$

مثال : أحسب pH لمحلول منظم يحتوي 0.1 مول حمض خليك ، 0.1 مول من
خلات البوتاسيوم بالتر ، حيث أن ثابت التفكك للحمض 1.84×10^{-5} .
الحلـــــــــــــــــ

باستخدام القانون

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{salt}}{\text{acid}}$$

$$\text{pK}_a = -\log K^a = -(1.84 \times 10^{-5}) = 4.735 \quad \text{إذا}$$

وحيث أن تركيز الملح 0.01 مولار وتركيز الحمض 0.1 مولار إذا بالتعويض

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4.735 + \log \frac{0.01}{0.1} \\ &= 4.735 - 1 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 3.735 \quad , \quad \text{H}^+ = 1.840 \times 10^{-4}$$

مثال : خليط من 50 مل من حمض الخليك 0.2 مولار مع 50 مل من خللات
الصوديوم 0.2 مولار . إحسب الأس الأيروجيني لهذا الخليط إذا علم أن ثابت التفكك
 1.85×10^{-5} .

الحلـــــــــــــــــ

المحلول المكلي 100 = 50 + 50 مل

إذا تركيز الحمض 0.2 / 100 ، وللملح 100/0.2 مولار

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{\text{salt}}{\text{acid}} \\ &= \log 1.85 \times 10^{-5} + \log \frac{0.2/100}{0.2/100} \\ &= \log 1.85 \times 10^{-5} \\ \text{pH} &= 4.7328 \end{aligned}$$

أمثلة

- 1- اشرح بالتفصيل مفهوم الأحماض والقواعد الحديثة.
- 2- بين كيف يمكن أن تقارن بين أحماض لويس وأحماض برونستد، مع الأمثلة.
- 3- أشرح أحماض وقواعد لويس، وما هي المركبات التي تتبع أحماض لويس وقواعد لويس من المركبات الآتية مع إبداء السبب.
 BF_3 : NH_3 , AlCl_3 , Ag^+ , F^- , SnCl_4
- 4- ماذا تعرف عن التحلل بالشرح. ثم اشتق العلاقة بين ثابت التحلل، ثابت التفكك كمكون الحمض والقاعدة لكل من:
 - أ- ملح لحمض ضعيف وقاعدة قوية.
 - ب- ملح لحمض قوى وقاعدة ضعيفة.
 - ج- ملح لحمض وقاعدة ضعيفة.
- 5- اشتق العلاقة الآتية: $K_h = K_w / K_A$
 احسب الأس الأيدروجيني pH لمحلول تركيزه 0.1 مولار من ملح كلوريد الألومنيوم حيث $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$
- 6- ماذا تعرف عن درجة التحلل، وثابت التحلل إوصف طريقتين لتعيين كل منهما عمليا وحسابها.
- 7- إشرح لماذا يكون محلول كبريتات النحاس حمضيا. وكلوريد الصوديوم متعادل، ثم بين لماذا تتنبأ عن محلول كلوريد الحديدك في الماء.
- 8- احسب درجة التحلل لحالات الأمونيوم إذا علم أن ثابت التفكك لهيدروكسيد الأمونيوم 1.8×10^{-5} ، حمض الخليك 1.8×10^{-5} ، والماء 10^{-14} .
- 9- بين كيف يمكنك اشتقاق هذه العلاقة $\text{pH} = \frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_A$.

الباب الثاني عَشْرَين

الاتزان الكيميائي Chemical Equilibrium

في دراستنا لباب الديناميكا الحرارية نحن غالباً ما نشير إلى الأنظمة وهي في حالة إتزان . ونحن نرى في أي نظام حدوث عمليات طبيعية أو كيميائية تلقائياً تؤدي إلى تغير وتوصل النظام نفسه إلى الحالة النهائية للإتزان . مشيراً على عكسية المواد المتفاعلة للمواد الناتجة لحالة الإتزان . وهذه الخاصية تبين مقارنة بين هدفين نقيضين . (a) الغرض حساب حالة الطاقة الأدنى للجزيئات . (b) الدفع بقوة تجاه أعلى إنتروبي أو الجزيئات المتعاقبة والغرض من هذه الدراسة والشرح النظر في حالة الاتزان الثابتة وإيجاد علاقة كمية بين تركيزات مختلف المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة من التفاعل تحت ظروف خاصة من الحرارة والضغط والتركيز عند مرحلة الوصول إلى الاتزان . والمهم أيضاً من هذه الدراسة تأثير مثل هذه العوامل (الظروف الخاصة) الضغط ، التركيز ، درجة الحرارة على نظام معين في حالة إتزان .

الاتزان الكيميائي والتفاعلات الانعكاسية

Reversible Reaction and Chemical Equilibria

لنتناول مناقشة التغير للحالة الطبيعية من الحالة السائلة إلى الحالة البخارية وكذلك التغير للجلوكوز من الحالة الصلبة إلى الحالة المذابة . يكون من الشائع العام أن مثل هذه التغيرات إنعكاسية ولهذا يمكن كتابة المعادلات على هذه الصورة .



أي أن معدل التفاعل العكسي مساوياً لمعدل التفاعل الأمامي عند الاتزان . ولشرح التفاعلات الكيميائية . نعتبر تفاعل كيميائي يسير بتلقائية حتى نقطة الوصول إلى الاتزان . ولو خلط حمض الخليك والايثانول بنسبة 1 : 1 مولار وتركنا للتفاعل فإننا نحصل على التركيز عند الوصول إلى الاتزان كما في المعادلة .



(0) . (0) (1) (1) (التركيز الابتدائي)

(12) الاتزان الكيميائي

(التركيز النهائي)	$\left(\frac{1}{3}\right)$	$\left(\frac{1}{3}\right)$	$\left(\frac{2}{3}\right)$	$\left(\frac{2}{3}\right)$
-------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

نلاحظ من التفاعل لا يحدث تغير في التركيز سواء للحمض والكحول عند تركيز قدره

$\frac{1}{3}$ ، ويمكن للتفاعل أن يجري عكسيا بأخذ نسبة (1 : 1) من الاستر والماء عند الوصول الي

الإنزان لا يحدث تغير في تركيزها بعد تحلل $\frac{1}{3}$ التركيز ويتبقى $\frac{2}{3}$ التركيز علي هذا النحو.



(التركيز الابتدائي)	(1)	(1)	(0)	(0)
(التركيز النهائي)	$\left(\frac{2}{3}\right)$	$\left(\frac{2}{3}\right)$	$\left(\frac{1}{3}\right)$	$\left(\frac{1}{3}\right)$

ومثل هذه التفاعلات يقال عنها إنعكاسيا والسهم المزدوج يشير الي أن التفاعل يمكن

أن يسير في اتجاهين .

ويمكن تمثيل ذلك عمليا . بأخذ حمض وكحول في دورق . فإننا نلاحظ أن التفاعل

يسير في أول الأمر بمعدل سريع ، ويقل بمرور الزمن والتفاعل الانعكاسي يزداد . وفي

النهاية يصبح معدل التفاعلين الأمامي والانعكاسي يصبحان متساويان كما هو في الشكل

(1) .

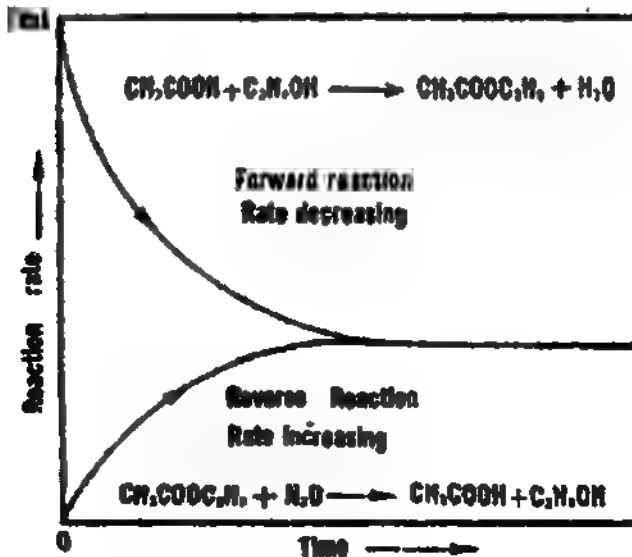


Fig. (1) reaction rate

The nature of chemical equilibrium

طبيعة الاتزان الكيميائي

المشاهدة العملية تؤكد أن الاتزان الكيميائي يجب أن يشتمل علي العوامل الآتية :

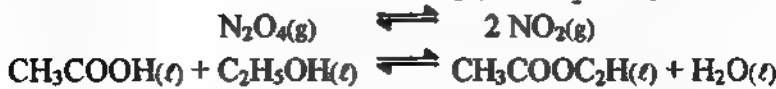
- 1 - يوجد أوازن ميكانيكية وحراري . لا يري خلال إنتقال النظام .
- 2 - يظل تركيز المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي ثابت عند درجة حرارة النظام .
- 3 - معدل التفاعل الأمامي يجب ان يكون مساويا لمعدل التفاعل العكسي .
- 4 - التفاعل المعاكس الحادث باستمرار وعوامل الاتزان تكون ثابتة بواسطة إتزان ديناميكي .
- 5 - تصل حالة النظام الي موضع الاتزان او تقترب إما بالتفاعل الأمامي أو التفاعل العكسي .
- 6 - حالة الاتزان لا تعتمد علي إيجاد حدوث التفاعل .
- 7 - ثيرموديناميكاً "يمتلك النظام أعلى ثباتية من ناحية الإنتروبي والأدنى في الطاقة عند الاتزان أي أن الإنتروبي والطاقة لا يتغيران مع الزمن تحت العوامل الخاصة !
 $(\Delta S)_{g,v} = 0 \text{ (maximum)}$
 $(\Delta G)_{T,P} = 0 \text{ (maximum)}$
- 8 - تحت مجموعة ظروف مناسبة من العوامل الأساسية من الحرارة ، الضغط او وجود عامل حفاز فإن النظام يتحرك تلقائيا للوصول الي حالة الاتزان مادام النظام ليس عند الاتزان .

Types of equilibrium

أنواع الاتزان

- 1 - اتزان كيميائي متجانس : يتم التفاعل في نظام متجانس التركيب إما غاز أو

سائل أو صلب فقط ويصل الي حالة الاتزان مثل



- 2 - اتزان كيميائي غير متجانس : وفيه يتم التفاعل في وجود عدة أصناف مختلفة

(صلب + سائل) ، (غاز + سائل) ويصل الي حالة الاتزان مثال ذلك :



The law of mass action

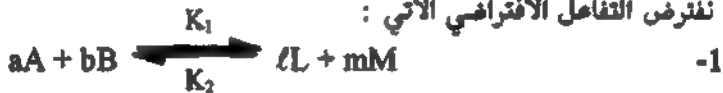
قانون فعل الكتلة :

أدت حالة الاتزان للتفاعل الكيميائي عند ثبوت درجة الحرارة إلى أول قانون تقريبي والذي عرف فيما بعد بقانون فعل الكتلة وقد اكتشف بواسطة (C.M. Guldberg and P. Waage-1854). وطبقا لهذا القانون الذي ينص "معدل التفاعل الكيميائي يتناسب مع الكتلة النشطة للمواد المتفاعلة". والقانون العام لقانون فعل الكتلة " يتناسب معدل التفاعل الكيميائي للتركيز المولاري لكل المواد الداخلة في التفاعل الظاهرة في المعادلة المتناسبة".

Equilibrium constant

ثابت الاتزان

نفترض التفاعل الافتراضي الآتي :



حيث كل من (A, B) جزيئات أو أيونات المواد المتفاعلة ، (L, M) جزيئات أو أيونات المواد الناتجة والرموز (a, b, ℓ, m) معامل عدد مرات الجزيئات المتفاعلة والناتجة في المعادلة الكيميائية إذا معدل التفاعل الابتدائي :

$$\begin{aligned} \text{rate}_f &\propto C_A^a \times C_B^b \\ \text{or } \text{rate}_f &\propto = k_1 C_A^a \times C_B^b \end{aligned} \quad -2$$

وبالنسبة للتفاعل العكسي

$$\begin{aligned} \text{rate}_r &\propto C_L^\ell \times C_M^m \\ \text{or } \text{rate}_r &\propto = k_2 C_L^\ell \times C_M^m \end{aligned} \quad -3$$

وثابت التناسب (k_1, k_2) هما معدل الثابت النوعي للتفاعل الأمامي والتفاعل العكسي على التوالي ، وقيم ثابت المعدل النوعي . تعتمد على طبيعة المواد الكيميائية لكل تفاعل كيميائي وعند كل درجة حرارة لكل تفاعل وعندما يكون معدل التفاعل الأمامي عندما يكون مساويا لمعدل التفاعل العكسي على النحو التالي :

$$\text{rate}_f = \text{rate}_r \quad -4$$

$$k_1 [C_A^a] [C_B^b] = k_2 [C_L^\ell] [C_M^m]$$

وبإعادة توزيع المعادلة (4)

$$\frac{[C_L^\ell][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]} = \frac{k_1}{k_2} = K_c (\text{constant } T) \quad -5$$

(12) الاتزان الكيميائي

حيث (K_c) يعرف بثابت الاتزان ، ويميز عنه بالتركيز المولاري ، وهو مميز ثابت لأي تفاعل . وهذه القيمة تتغير مع درجة الحرارة والمعادلة (5) هي المعادلة الرياضية لقانون الاتزان الكيميائي فلو حدث تغيير في تركيز المواد المتفاعلة بإضافة أو سحب أي مادة ، سيتغير الاتجاه لأن مول التفاعل الأمامي والانعكاسي تغير وأخيرا يحدث اتزان جديد . ولو أضفنا تركيزات جديدة في حالة الاتزان للتفاعل فإن التفاعل يسير حتى الوصول إلى الاتزان مرة أخرى وأخيرا فإن (K_c) في كلا الحالتين متساويين والقيمة تظل ثابتة .

وعلى العموم لو حدث تغير في تركيز كل من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة بإضافة أو سحب أي مادة من كلا طرفي التفاعل فإن ثابت الاتزان يكيف نفسه للوصول إلى اتزان جديد وإلى وضع جديد ، ومن حساب تركيز المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه لحساب ثابت الاتزان (K_c) وفي كل حالة ثابتة وتظل ثابتة .

والمعادلة (5) تؤكد حقيقة يمكن تطبيقها على المحاليل المثالية ولا يمكن تطبيقها على المحاليل الغير مثالية . ففي المحال الغير مثالية ، التفاعل الكيميائي يعتمد على التركيز النشط أو المؤثر ونعني بالتركيز المولاري والتركيز المؤثر يعرف بالنشاطية ، ويميز بثابت الاتزان طبقا للنشاطية كما يلي :

$$K_c = \frac{[a'_L][a''_M]}{[a'_A][a'_B]}$$

وثابت الاتزان في الأنظمة الغازية على هذا الشكل بإدخال الضغط بدلا من التركيز في حالة المحاليل .

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[P'_L][P''_M]}{[P'_A][P'_B]}$$

ثابت الاتزان كمؤشر لاتجاه التفاعل :

Equilibrium Constant as a pointer of the direction of the reaction.

ببساطة شديدة سوف نتناول بعض المواضع العامة لاتجاه التفاعل ويطبق على جميع الأنظمة .

١ - لو أن تركيز المواد تكون على هذا الشكل من القانون

$$\frac{[C'_L][C''_M]}{[C'_A][C'_B]} = K_c$$

عند ثبوت درجة الحرارة فإن النظام يكون في حالة الاتزان

2 - لو أن التراكيزات مع ثابت الاتزان على هذا الشكل

$$\frac{[C_L^2][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]} < K_c$$

فإن المقام في هذه الحالة أكبر من البسط يكون التفاعل في مثل هذه الحالة يسير من

اليسار إلى اليمين .

3 - وبالعكس لو أن

$$\frac{[C_L^2][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]} > K_c$$

فإننا أيضا نلاحظ أن حاصل ضرب تركيز المواد الناتجة أكبر من حاصل ضرب تركيز

المواد المتفاعلة والتفاعل يسير من اليمين إلى اليسار .

الاشتقاق الكيناتيكي لقانون الاتزان الكيميائي

Kinetic derivation of the law of chemical equilibrium

لكي نشق قانون الاتزان الكيميائي من الإعتبارات الكيناتيكية نكتب المعادلة

الكيميائية الاتية :



حيث يعتمد معدل التفاعل للمادة (A) مع المادة (B) على عدد الضربات بين

جزيئات أو أيونات كل من (A, B) . فنفترض أن واحد جزئ فقط من المادة (A) والمادة

(B) في واحد لتر من المحلول ، فإن فرصة الضربات عند أي لحظة تكون $1 = 1 \times 1$

ولو أن جزئ من (B) مع جزيئين من A فإن عدد الضربات تكون $2 = 1 \times 2$ وهكذا

على التوالي عددها . وعموما لو أن (A) لتركيز (a) و (B) لتركيز (b) فإن فرصة الضربات

تكون $(a \times b)$. إذا عدد الضربات يتناسب مع حاصل ضرب أو ارتباط (A) مع (B) ،

وعلى هذا يكون معدل التفاعل الأمامي للمركب A و B هو :

$$\text{rate}_f \propto [A] [B], \quad \text{rate}_f = k_1 [A] [B]$$

ويكون معدل التفاعل عكسيا

$$\text{rate}_r \propto [L] [M], \quad \text{rate}_r = k_2 [L] [M]$$

للتفاعل :



وعند حالة الإتزان وعند ثبوت الحرارة فإن

$$k_1 [A] [B] = k_2 [L] [M]$$

فإن

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[L][M]}{[A][B]} \quad -6$$

هذه المعادلة (6) التعبير الرياضي لمعادلة الاتزان الكيميائي وبالمثل تكون :



فإن

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C_L^\ell][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]}$$

الاشتقاق التيرموديناميكي لقانون ثابت الاتزان

Thermodynamic derivation of the law of chemical equilibrium

لاحظنا المعادلات السابقة $[K_c]$ ثابت الاتزان للمحاليل . وبالنسبة للغازات المثالية

عند أي درجة حرارة T . فإن المعادلة

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[P_L^\ell][P_M^m]}{[P_A^a][P_B^b]} \quad -7$$

والمعيار للإتزان عند $\Delta G = 0$ عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن المعادلة تختصر إلى

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[P_L^\ell][P_M^m]}{[P_A^a][P_B^b]}$$

أي أن ΔG° الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند درجة حرارة معينة " ، وحيث

K_p ثابت الاتزان بدلالة الضغط إذا :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

حيث المعادلة لحساب ΔG° , K_p

فإن المعادلة (7)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[P_L'] [P_M^m]}{[P_A^a] [P_B^b]}$$

تكون علي هذه الصورة

$$-\Delta G = RT \ln K_p - RT \ln \frac{[P_L'] [P_M^m]}{[P_A^a] [P_B^b]}$$

وتعرف المعادلة الأخيرة بمعادلة فانت هوف الأيزوثيرمالية (Vant Hoff isotherm)

مثال : أحسب التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° للتفاعل :



عند درجات حرارة 443°C ، 500°C وحيث ان $K_{443} = 50.62$ ، $K_{500} = 41.00$.

الحل —

وبالتعويض في المعادلة

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8.31 \times 716 \times 2.303 \log 50.62$$

$$= -8.31 \times 773 \times 2.303 \log 50.62$$

$$= 23.365 \text{ KJ at } 443^\circ\text{C}, -23.870 \text{ KJ at } 500^\circ\text{C}.$$

الملاقة بين K_p and K_c The relation between K_p and K_c

لو أن المواد المتفاعلة (A, B) وناتج التفاعل (L, M) باعتبار ان هذا التفاعل للغازات المثالية فان نشاطية كل مادة تتناسب مع ضغطها الجزئي وتركيزها المولاري ، وبالنسبة للأنظمة المثالية فإنه يمكن كتابة المعادلة علي هذه الصورة .

$$K_p = \frac{[P_L'] [P_M^m]}{[P_A^a] [P_B^b]} \quad -8$$

$$K_c = \frac{[C_L'] [C_M^m]}{[C_A^a] [C_B^b]} \quad -9$$

وحيث C, P رموز خاصة تعبر عن الضغط الجزئي والتركيز المولاري علي التوالي عند الاتزان والملاقة البسيطة بين K_c , K_p يمكن إيجادها بسهولة علي هذا النحو :

الضغط الجزئي P_i لأي مخلوط من غازات عند درجة حرارة T والحجم الكلي (V).
 ويكون عدد المولات (n) لأي غاز يعطي بهذا التعبير .

$$P_i V = n_i RT, \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$$C_i = \frac{n_i}{V} \text{ (التركيز المولاري).}$$

والآن إتزان الضغط الجزئي في المعادلة (8) تستبدل بالقيمة $C_i RT$ فأننا نحصل علي

$$K_p = \frac{[C_L^c][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]} \times \frac{RT^{(\ell+m)}}{RT^{(a+b)}} = K_c RT^{(\ell+m)-(a+b)}$$

$$= K_c (RT)^{\Delta n}$$

حيث (Δn) التغير في عدد المولات المتفاعلة والمواد الناتجة :

مثال : احسب (K_c) للتفاعل العكسي $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ عند 500°C م
حيث K_p للضغط الجزئي يساوي 1.44×10^{-5} عند ضغط منخفض بفرض ان التفاعل
يسلك مسلكا مثاليا .

الحل

$$K_c = ?, K_p = 1.44 \times 10^{-5}, R = 0.082 \text{ lit-atm deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2, T = 273 + 500 = 773 \text{ K}$$

وبالتعويض في المعادلة

$$1.44 \times 10^{-5} = K_c (0.082 \times 773)^{-2}$$

$$\therefore K_c = \frac{1.44 \times 10^{-5}}{(0.082 \times 773)^{-2}} = 5785.61 \times 10^{-3}$$

مثال : يتكون SO_3 طبقا للمعادلة الآتية



بمرور مخلوط من الهواء وثاني أكسيد الكبريت باستخدام عامل حفاز عند درجة

حرارة 600°C م مع ثبات الضغط عند 10 جو ، اكموجين $\frac{1}{5}$ الهواء الجاف . والمخلوط
الابتدائي المتكون من SO_2 والأكسجين 2 : 1 مول .

1 - احسب الطاقة الحرة القياسية ΔG° للتفاعل عند 600°C م .

2 - احسب القيمة الكلية (K_p) لو أن المخلوط المتكون $\frac{2}{3}$ لثاني أكسيد الكبريت
للتحول الي ثالث أكسيد الكبريت . حيث $K_p = 100 \text{ atm}^{-1}$.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = -2.303 RT \log K_P$$

بالتعويض في المعادلة

$$\Delta G^\circ = -2.303 \times 8.314 \times 873 \log 100 = 33.431 \text{ KJ.}$$

2 - The equilibrium constant is given by:

$$K_P = \frac{P_{SO_2}^2}{P_{SO_2}^2 \times P_{O_2}} = \frac{n_{SO_2}^2}{n_{SO_2}^2 \times n_{O_2}} \left(\frac{P}{N} \right)^{\Delta n}$$

والتركيز الإيزانبي



N₂ in air is 80%; therefore $n_{N_2} = 4$

N = $n_{SO_2} + n_{O_2} + n_{SO_3}$ at equilibrium

$$\frac{1}{3} + \frac{2}{3} + \frac{4}{3} + 4 = \frac{19}{3}, \Delta n = 2 - 3 = -1$$

وبالتعويض في المعادلة

$$K_P = K_n \left(\frac{P}{N} \right)^{\Delta n}$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{4}{3} \right)^2 \left(\frac{19}{3} \right)}{\left(\frac{1}{3} \right)^2 \left(\frac{2}{3} \right) (10)} = 15.2 \text{ atm}^2$$

مثال : للتفاعل التالي :



كان تركيز المواد الموجودة عند حالة الاتزان كالتالي :

$$N_2O_4(g) = 4.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$NO_2(g) = 1.41 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

فما هو ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_c .

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{[1.4 \times 10^{-2}]^2}{[4.2 \times 10^{-2}]} = 4.66 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

(12) الاتزان الكيميائي

مثال : 1.00 مول من ONCl(g) في واحد لتر عند 500K . وعند حالة الاتزان كانت نسبة التفكك 9.0% . احسب قيمة ثابت الاتزان عند هذه الدرجة



التركيزات كانت كالتالي عند حالة التفكك

$$[\text{ONCl}] = 1.0 - 0.09 = 0.91 \text{ mol/l}$$

$$\text{NO} = 0.09 \text{ mole}$$

$$\text{Cl}_2 = 0.09/2 = 0.045 \text{ mol/l}$$

$$\therefore K_c = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{ONCl}]^2} = \frac{[0.09]^2[0.045]}{[0.91]^2} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

تطبيقات ثبات الاتزان Application of the equilibrium expression

1 - الاتزان المتجانس في أنظمة السوائل

عند تفاعل (a) مول من الحمض ، (b) مول من الكحول ، لينتج (x) مول من الإستر والماء في حجم كلي . عند الاتزان .

	A	B	O	O
(التركيز الابتدائي)				
والتركيز الاتزاني	$\frac{(a-x)}{V}$	$\frac{(b-x)}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$

بالتعويض في المعادلة :

$$K_c = \frac{\left(\frac{x}{v}\right)\left(\frac{x}{v}\right)}{\left(\frac{a-x}{v}\right)\left(\frac{b-x}{v}\right)} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} \quad -11$$

نلاحظ أن الحجم في طرفي المعادلة غير موجود وبالتالي فإن (K_c) لا يعتمد علي الحجم.

مثال : في التفاعل السابق وجد أن



وبالتعويض

$$K_c = \frac{[2][2]}{[1][1]} = 4$$

(12) الاتزان الكيميائي

مثال : 2 مول من حمض الخليك مع واحد مول من الكحول تنتج 3 مول من الاستر ، 4 مول من الماء في أنبوبة مغلقة عند درجة 100 م° . 1 - وجد اتجاه سريان التفاعل ، 2 - أحسب عدد المولات اللازمة لسريان التفاعل تجاه تكوين الإستر .

الحلـ

$$K_c = \frac{[\text{ester}][\text{water}]}{[\text{acid}][\text{alcohol}]} = \frac{3 \times 4}{2 \times 1} = 6.0$$

إذا قيمة (K_c) الكلية (6) وبالتالي البسط يجب ان ينقص والمقام يجب ان يزداد لغاية (K_c) تصل الي حالة الاتزان أي أن التفاعل يسير عكس اتجاه تكوين الإستر . (أي يتحلل الإستر) .

2 - لو أن (x) عدد مولات الحمض والكحول . إذا تركيز كل مادة داخلية في التفاعل عند الاتزان سوف تمثل بهذه العلاقة . بمعنى (x) تضاف من تحليل الاستر الي عدد المولات لكل من الحمض والكحول .



وبالتعويض

$$\frac{[3-x][4-x]}{[2+x][1+x]} = 4.0$$

بالتعويض في المعادلة التربيعية

$$x = -b \pm \sqrt{\frac{b^2 - 4aC}{2a}}$$

لنعطي $x = -6.5$ أو $x = 0.20$ إذا القيمة السالبة لا تدخل ولا تطبق ولهذا عدد

المولات لكل مادة موجودة عند الإتزان .



مثال : للتفاعل :



عند درجة حرارة 827°C . كانت K_c هي 36.9 mol/l . فلو أن تركيز $\text{SO}_2(\text{g})$

كانت 0.05 mol ، والاكسوجين 0.03 mol وثالث أكسيد الكبريت . كانت 0.125

mol في واحد لتر عند الدرجة السابقة فما هو اتجاه هذا التفاعل ؟

اللاتزان الكيمياءى

$$Q = \frac{[SO_3]^2}{[O_2][SO_2]^2} = \frac{(0.125)^2}{(0.05)^2(0.03)} = 208 \text{ mol/l}$$

إذا من الملاحظ أن قىمة (Q) هى 208 mol/l اكبر من K_c إذا التفاعل يسير من اليسار الى اليمين .

مثال : للتفاعل المتزن :



كانت قىمة (K_c) 54.5 عند $425^\circ C$. وقد أخذ HI فى واحد لتر ثم سمح له للوصول له الى حالة الاتزان . فما هو تركيز الأيدروجين واليود عند الإتزان ؟ إذا علم أن تركيز HI هو 0.5 mol/l .

الحل —

من الملاحظ أن $x = H_2 = I_2$. $HI = 0.5M$. ومن الملاحظ من المعادلة وبالتعميض :

$$K_c = \frac{(HI)^2}{(H_2)(I)^2} = \frac{(0.5)^2}{x^2} = 54.5$$

$$\therefore x^2 = 0.00456 \text{ m}^2/\text{l}^2.$$

$$x = 0.068 \text{ mol/l} = H_2 = I_2$$

مثال : ثابت الاتزان للتفاعل التالى :



هو : 0.771 عند $750^\circ C$. إذا علم أن 0.01 مول من (H_2) و CO_2 . خلط فى واحد لتر . فما هو تركيز المواد الموجودة عند حالة الاتزان .



$$0.01 \quad 0.01 \quad - \quad -$$

$$(0.01 - x) \quad (0.01 - x) \quad (x) \quad (x) \quad \text{عند الحالة النهائية}$$

ومن معادلة ثابت الاتزان والتعميض

$$K_c = \frac{(x)(x)}{(0.01 - x)(0.01 - x)} = 0.771$$

ولو استخرجنا الجذور التربيعية لكلا الطرفين :

$$= \frac{x}{(0.01 - x)} = 0.878$$

نجد أن قيمة (x)

$$x = 0.00468 \quad , \quad H_2 = CO_2 = 0.01 - 0.00468 \\ = 0.0053 \text{ mol/l}$$

$$H_2O, CO = 0.00468$$

الاتزان المتجانس الغازي في الوسط الغازي

Homogeneous equilibrium in gaseous - phase

تفاعل الغازات المتجانس يمكن أن يكون في حالتين . في الحالة الأولى للتفاعل الغاز وهو عدم تغير في عدد المولات خلال عمليات التفاعل ومن أمثلته .



والنوع الثاني من هذه التفاعلات وجود تغير في عدد المولات الكلية خلال التغير الكيميائي ومن أمثلته .



Effect of pressure at equilibrium

تأثير الضغط على الإتزان

المعادلة (6,11) تشير الى عدم ظهور الحجم في المعادلة وبالتالي فإن (K_c) - ثابت الاتزان لا يعتمد علي الحجم ، ولو استبدلنا الضغط الجزئي للمكونات بدلا من الحجم للموائيل أو التركيز فتكون المعادلة .

$$\frac{P_{H_2} \times P_{I_2}}{P^2 HI} = K_p \quad -12$$

فلو أزيد الضغط الكلي علي النظام عدة مرات فإن الضغط الجزئي سوف يزداد بنفس

النسبة إذا :

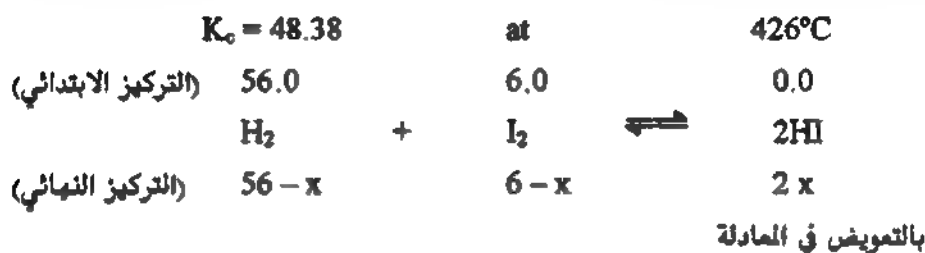
$$\frac{({}^n P_{H_2}) \times ({}^n P_{I_2})}{({}^n P)^2 HI} = K_p \quad -13$$

نلاحظ أن المعادلة (12) تشبه المعادلة (13) نجد أن (n) يمكن حذفها من كلا

الطرفين وبالتالي فإن الإتزان لا يعتمد علي الضغط إذا $K_p = K_c$.

(12) الاتزان الكيميائي

مثال : مخلوط من الأيدروجين تركيزه 10×0.56 مول ، $10^2 \times 0.06$ مول من اليود سخنا حتي 426°م حتي وصلا الي الاتزان . كم عددا من يوديد الأيدروجين كون عند الاتزان علما بأن :



$$\frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} = K_c$$

$$\frac{4x^2}{(56-x)(6.0-x)} = 48.38$$

$$22.19 X^2 - 1499.78 X + 8127.87 = 0$$

بالتعويض في المعادلة التربيعية

$$x = -b \pm \sqrt{\frac{b^2 - 4a C}{2 a}} = K_c$$

$$x = \frac{1499.7 \pm \sqrt{(1499.78)^2 - 4(22.19)(8127.84)}}{44.38}$$

$$x = 61.6 \quad \text{or} \quad 5.9$$

$$\text{Now } 2x = C_{\text{HI}} = 132.2 \quad \text{or} \quad 11.8 \text{ mole.}$$

القيمة الأولى غير صحيحة حيث أن العدد أكبر من القيمة الابتدائية للتركيز وبالتالي فإن القيمة الثانية (11.8 مول) ليوديد الأيدروجين هو الثابت عند حالة الاتزان .

مثال : 2 مول من الأيدروجين ، 2 مول من اليود وضعا في واحد لتر عند درجة حرارة 457.7°م . أوجد تركيز كل مادة عند الاتزان علما بأن $K_c = 48.9$.

الحل



(التركيز النهائي) $2 - x$ $2 - x$ $2x$

$$K_c = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \times C_{I_2}} = \frac{(2X)^2}{(2-x)(2-x)} = 48.9$$

$$\frac{(2X)^2}{(2-x)^2} = 48.9 = \frac{2X}{(2-x)} = 48.9$$

$$8.99 X = 13.98, X = \frac{13.98}{8.99} = 1.55 \text{ mol/liter}$$

$$C_{H_2} = 2 - 1.55 = 0.45 \text{ mol/liter}$$

$$C_{I_2} = 2 - 1.55 = 0.45 \text{ mol/liter}$$

$$C_{HI} = 2 \times 1.55 = 3.10 \text{ mol/liter}$$

مثال : التفاعل التالي



كان ثابت الاتزان هو 0.0271 مول عند 1100K فما قيمة (K_p) عند هذه الدرجة.

الحل

من الملاحظ أن عدد المولات المتغيرة هي :

$$\Delta n = n_{\text{products}} - n_{\text{reactants}} = 3 - 2 = +1$$

ومن العلاقة

$$K_p = K_c RT^{\Delta n} = 0.0271 \text{ mol/l} (0.082 \text{ l. atm/k.mol})$$

$$(1100 \text{ k}) = 2.45 \text{ atm}$$

مثال : ماهو ثابت الاتزان K_c ، إذا كان K_p هي $1.5 \times 10^{-15} \text{ atm}^{-2}$ عند

500°C للتفاعل التالي :



الحل

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

ومن العلاقة

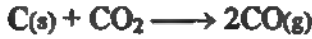
$$K_p = K_c RT^{\Delta n} = 1.5 \times 10^{-5} = K_c (0.0821) (773)^{-2}$$

$$\therefore K_c = 1.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2} \times 4.03 \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ atm}^2/\text{mol}^2$$

(12) الاتزان الكيميائي

$$= 6.04 \times 10^{-2} \ell^2/\text{mol}$$

مثال : إذا علم أن K_p هي 167.5 عند 1000°C للتفاعل



فما هو الضغط الجزئي لأول اكسيد الكربون عند حالة الاتزان . بينما الضغط الجزئي لثاني اكسيد الكربون هو 0.1 ضغط جو .

الحلـ

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 16.5 \text{ atm}$$

$$167.5 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{0.1 \text{ atm}} \quad \therefore P_{\text{CO}}^2 = 16.8 \text{ atm}^2$$

$$\therefore P_{\text{CO}} = 4.10 \text{ atm}$$

تفاعل متزن مع تغير في عدد المولات

Reaction with change in the number of mole

1 - تكسر رابع اكسيد النيتروجين . يتكسر رابع اكسيد النيتروجين الي ثاني

اكسيد النيتروجين بهذا الشكل :



\therefore ثابت الاتزان (K_p) بدلالة الضغط الجزئي يعطي بالملاقة الآتية : $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$

المجموع الكلي للمولات $N = n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2}$

الضغط الجزئي لكل المواد المتفاعلة والمواد الناتجة

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{N} P \text{ and } P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{N} P$$

وطبقا لقانون دالتون للضغوط الجزئية حيث (P) الضغط الكلي :

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{N}\right)^2 P^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{N}\right) P} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \left(\frac{P}{N}\right) \quad -14$$

عند ثبوت درجة الحرارة

يلاحظ من المعادلة رقم (14) أن الضغط الكلي ظاهر في المعادلة . فلو أن الضغط أزيد . فإننا نلاحظ نقص في n_{NO_2} وبالتالي تزداد قيمة $n_{N_2O_4}$ لتتناسب وتظل K_p ثابتة .

مثال : نفترض أن النظام يحتوي علي واحد مول من N_2O_4 في واحد لتر ، (α) الكسر الجزئي هي قيمة الجزء المتفكك الي NO_2 عند الاتزان . طبقا للمعادلة .



عدد المولات عند الاتزان $1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$

وبحساب الضغط الجزئي لكل الجزيئات في المحول

$$P_{N_2O_4} = \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right) P \quad , \quad P_{NO_2} = \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right) P$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right)^2 P^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right) P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)^2} \quad -15$$

مثال : احسب قيمة التكسير الجزئي لمركب N_2O_4 عند درجة حرارة $46^\circ C$ وضغط كلي 5 جو . بفرض أن الغاز مثالي ، $K_p = 0.664$.

الحلـ

$$K_p = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

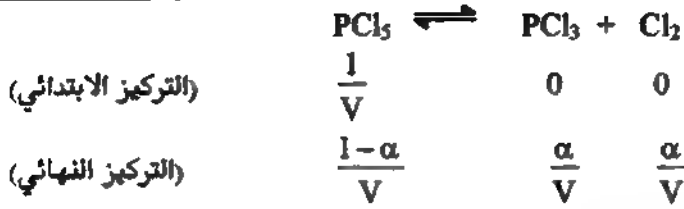
يمكن كتابة هذه المعادلة علي هذه الصورة

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}} \quad -16$$

$$K_p = 0.664 \quad , \quad P = 5 \text{ atm}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{0.664}{4 \times 5 + 0.664}} = 0.179 = 17.9\%$$

ومن أمثلته خامس كلوريد الفوسفور . عند درجة حرارة $200^\circ C$.



كما في المثال السابق :

عدد الجزيئات الكلية عند الاتزان $(1 + \alpha)$ والضغط الجزئي لكل جزئ في المحلول

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left(\frac{\alpha P}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

فلو اعتبرنا الضغط (P) عاليا إذا يمكن إهمال K_p في المقام بالمقارنة مع P والمعادلة

(16) تختصر الي :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{P}}$$

Heterogeneous chemical equilibrium

اتزان غير متجانس

الاتزان الغير متجانس هو أن يكون محتوى التفاعل يحتوي علي أكثر من مادتين

مختلفتين في السطح كما في (غاز - سائل) ، (سائل - صلب) الخ كما يلي :



كما هو ملاحظ من المعادلات السابقة أن النشاطية للمواد (activity) الصلبة تساوي

الوحدة في المعادلات أي أن $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} = 1$ بأخذ قانون الاتزان .

$$K_a = \frac{[\text{CaO}]_g [\text{CO}_2]_g}{(\text{CaCO}_3)_s}$$

$$K_a = (\text{CO}_2)_g$$

ستختصر الي

ولو أن الضغط أخذناه منخفض مع درجة حرارة مناسبة فإننا نجد أن CO_2 تصبح

مثالية ويمكن استبدال النشاطية بالضغط الجزئي للغاز عند حالة الاتزان إذا :

$$K_p = P_{CO_2} \text{ (constant T)}$$

مثال : ثابت الاتزان اللازم لتكسير كربونات الكالسيوم الي اكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون وجد أنه 600 مم عند 727° م ، فما هو الوزن المفروض لأخذه لثبات حالة الاتزان في اناء قدره 10.0 لتر بين المركبات الثلاثة . بفرض ثبوت درجة الحرارة .

الحل —



$$K_p = 600 = P_{CO_2}$$

$$N = \frac{PV}{RT} = \frac{\left(\frac{600}{760} \text{ atm}\right)(10.0 \text{ litre})}{(0.0820 \text{ litre atm deg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1000 \text{ K})}$$

$$= 0.096 \text{ mole of } CO_2$$

إذا 0.096 مول $CaCO_3$ يجب أن يتفكك الي CaO , CO_2 لثابت الاتزان .

$$\text{mole of } 0.096 \times 100 \text{ g/mole} = 9.60 \text{ gm of } CaCO_3$$

مثال : مركب بيكربيد الأمونيوم يتفكك الي



علما بان الضغط الكلي للنظام المغلق المحتوي على المركبات الثلاثة عند الاتزان هو

50.00 سم عند 25° م . فما هو ثابت الاتزان عند هذه الدرجة

$$K_p = \frac{P_{NH_3} \times P_{H_2S}}{P_{NH_4HS}}$$

بفرض إهمال الضغط للمركب الصلب ويساوي الوحدة . وأن الغازين يملكان مسلكا

مئاليا ، وطبقا لقانون دالتون للضغط الجزئي يجب أن تكون مساويا لنصف الضغط الكلي.

$$P_{NH_3} = P_{H_2S} = \frac{1}{2} P_{\text{total}} = 25.00 \text{ cm}$$

$$\text{Now } K_p = P_{NH_3} \times P_{H_2S} = 25.0 \text{ cm} \times 25.0 \text{ cm}$$

$$= 625 \text{ cm}^2$$

$$= \frac{25.0}{76 \text{ cm / atm}} \times \frac{25.0}{76 \text{ cm / atm}}$$

$$= 0.1082 \text{ atm}^2$$

(12) الاتزان الكيميائي

مثال : عند درجة حرارة 1000°C كانت K_p هي 0.403 للتفاعل



إذا كان الضغط الجزئي لأول أكسيد الكربون 1.0 atm . ثم أضيف FeO(s) في الوعاء عند 1000°C . فما هي الضغوط لكل من CO_2 , CO عند الوصول إلى حالة الإتزان.

الحل



(عند البداية)	1.00 atm	-
(عند النهاية)	(1.00 - x) atm	(x) atm

$$K_p = 0.403 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

$$0.403 = \frac{x \text{ atm}}{(1.0 - x) \text{ atm}}$$

$$\therefore x = P_{\text{CO}_2} = 0.287 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = 1 - 0.287 = 0.713 \text{ atm}$$

Le chatelier's Principle

مبدأ ليشاتيليه

لو تتبعنا الوضع الديناميكي للاتزان أو الأنظمة الفيزيائية للتفاعلات تحت ظروف خاصة من الضغط ، الحرارة ، التركيز أو تأثيرها على الاتزان . وتأثير مثل هذه المتغيرات على إتزان التفاعلات أما كيميائي أو طبيعي قد شرحت بواسطة ليشاتيليه (1850 - 1936) . وينص مبدأ ليشاتيليه " إذا أثرنا بالضغط ، الحرارة والتركيز على نظام في حالة إتزان فإنه يتغير الاتزان في الاتجاه الذي يقلل فيه المؤثر " وبمعنى آخر "لو أضفنا أو أخذنا مادة من المواد أو بعض من الطاقة من نظام في حالة إتزان فإنه سيحدث عدم إنتظام لحالة الاتزان سواء إلى اليمين أو اليسار حسب عكس موضع التأثير " .

1 - تأثير التركيز على الاتزان

The effect of Concentration Change on equilibrium

طبقا لمبدأ ليشاتيليه لو أضفنا أي كمية من التركيز لواحد من المكونات في نظام في حالة الاتزان بفرض أن باقي المؤثرات ثابتة . فإننا نجد أن أحد المكونات يزداد تركيزه

عن الحالة السابقة وهو في حالة الاتزان . وبالتالي يعدل نفسه النظام الجديد ويصل الي مرحلة أخرى من حالات الاتزان آخر . وتكون قيمة الاتزان أعلى من القيمة الأولى . والعكس لو أخذنا من تركيز مادة من المواد . فتكون قيمة ثابت الاتزان الجديد أقل من الأولى . نتيجة للنقص في تركيز المواد ولتوضيح ذلك لناخذ التفاعل الآتي بين H_2 , N_2O ليعطي H_2O , N_2 علي هذا الشكل .



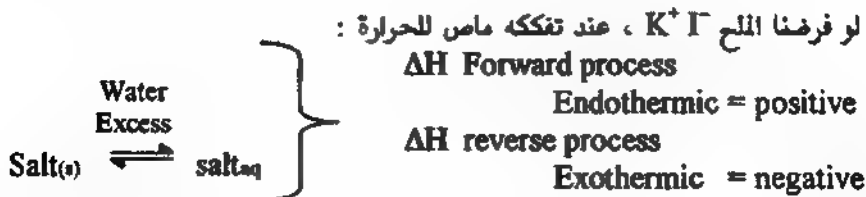
بفرض أن الضغط ثابت ودرجة الحرارة ثابتة . والآن نصف مادة أكسيد النيتروجين الي الإناء بواسطة الحقن . فإن النظام سوف يزيح بعض هذه الإضافة علي هيئة تفاعل مع الأيدروجين ليعطي نواتج أخرى وكذلك يقل تركيز الأيدروجين نتيجة لتفاعله مع الكمية المضافة . وبالتالي فإن الاتزان يزاح ناحية اليمين ويقل تركيز المواد المتفاعلة .

2 - تأثير تغير الحرارة على الاتزان

The effect of temperature change on equilibrium

معظم التفاعلات الكيميائية تتأثر بتغير درجة الحرارة . والتغير في الحرارة يؤدي الي إزاحة موضع الاتزان . وينص مبدأ ليشاتيليه . "برقع درجة الحرارة نظام معين في حالة اتزان . فإذا حدث إمتصاص للحرارة . أو العكس فإننا نستنتج أن هذه العملية ماصة للحرارة أو تكون العملية طاردة للحرارة والأمثلة الآتية توضح تأثير درجة الحرارة علي النظام .

1 - تأثير الحرارة علي الذوبانية The effect of temperature on solubility



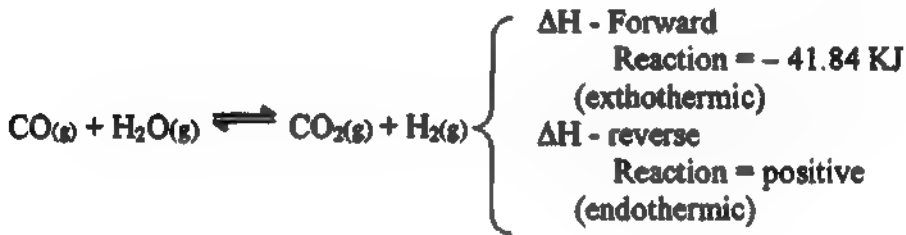
لو توصلنا بمحلول في حالة تشبع عند الاتزان في محلول مائي عند درجة حرارة ثابتة ولو كانت درجة حرارة الغرفة مثلا . ولو رفعنا درجة الحرارة سوف تؤدي الزيادة في

درجة الحرارة إلى زيادة في تفكك الملح (عمليات أمامية) أي أن العملية مصاحبة بامتصاص حرارة وبمعنى آخر ، بالتبريد ، أي يخفض درجة الحرارة فإن العملية سوف يؤدي إلى فصل لبلورات الملح (وتكون العملية reverse) . طاردة للحرارة . أي أن إذابة المادة تزداد مع زيادة درجة الحرارة لدرجة حرارة معينة إذابة معينة .

2 - تأثير الحرارة على الاتزان الكيميائي

Effect of temperature chemical equilibrium

من المعلوم أن التفاعل الكيميائي مصاحب للتغير الحراري . كما أن الاتزان يزاح أو يتغير مكانه إما بإضافة حرارة أو أخذ حرارة منه . ولنتعبر التفاعل الغازي الآتي عند حالة الاتزان وعند درجة الحرارة معلومة .



فمعد ثبات درجة الحرارة نلاحظ كمية ثابتة للمواد الأربع في النظام عند الاتزان . فلو خفض درجة حرارة النظام وثبت النظام عند هذه الدرجة الجديدة (وهي الأقل) ، فإن النظام سوف يكيف نفسه لفقد هذه الطاقة من الحرارة المأخوذة . تبعا لذلك فإن أو أكسيد الكربون يتفاعل مع جزيئات الماء لانتاج مزيد من ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين . لأن التفاعل الآممي طارد للحرارة . وهذا يعني النقص في الحرارة يزاح الاتزان ناحية اليمين حتي الوصول إلى اتزان آخر وثابت مع ثبوت هذه الدرجة الجديدة . والعكس . برفع درجة الحرارة سيكون التفاعل ماص للحرارة . وسيحدث اتزان عكس اتجاهه ناحية اليسار.

تأثير تغير الضغط علي الاتزان

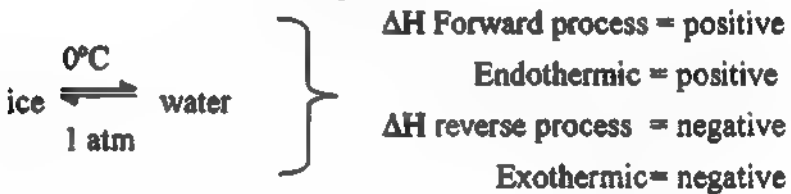
The effect of pressure change on equilibrium

من المعلوم ان أي تفاعل عند تغير في الحالة له فإن تغير سيحدث في عدد المولات .
فالتغير في الضغط أو التغير في الحجم سوف يؤدي الي إزاحة في الاتزان وهذا يظهر بوضوح
في التفاعل التي يوجد فيها تغير في عدد المولات بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة .



بفرض أن هذا التفاعل المتزن في اسطوانة مغلقة ومزودة بمكبس متحرك تحت ضغط
معين واحد جو ودرجة حرارة ثابتة - فول رفعنا الضغط ، فإن النظام سوف يكيف نفسه
تبعاً للضغط الواقع عليه ويحدث إختزال لعدد المولات أي من 3 الي 2 ويكون التفاعل
أمامي ، وكذلك الحجم يقل . ويזاح الاتزان الي اليمين .

انظر الي هذا المثال . ويزيادة الضغط يزاح الاتزان ناحية اليمين



وفي هذا المثال يبين تأثير الضغط علي إنصهار الثلج كما يحدث عند قاع المحيطات
عند القطب الجنوبي أو الشمالي المتجمدين . فإننا نلاحظ أن الثلج والماء في حالة إتزان عند
1 جو وحرارة الصفر المئوي ومبدأ ليشتايلية يشير الي تأثير زيادة الضغط علي المخلوط
بفرض 50 جو . فلو وضع المخلوط عند درجة الصفر المئوي في إناء معزول حتي (لايفقد او
يكتسب حرارة). ومن المعلوم أن كثافة الثلج أقل من كثافة الماء . فزيادة الضغط سوف
يؤدي الي انصهار بعض الثلج الي ماء لأن النظام يميل لمنع تأثير زيادة الضغط الواقع عليه
ولذلك يحتاج الثلج الي حرارة إنصهار والتي يكتسبها من المخلوط نفسه وبالتالي فإن حرارة
المخلوط تقل وبالتالي فإن حدوث موضع جديد للإتزان عند هذه الدرجة الأقل من الحرارة .
أي أقل من الصفر المئوي .

بعض التفاعلات الكيميائية المهمة في الصناعة

Some industrially important chemical reactions

ولنتعرض لبعض التفاعلات الأنعكاسية للتفاعلات المهمة الصناعية هي :



فالتفاعل i - عملية هابر ، والتفاعل ii - العملية المباشرة ، والتفاعل iii - عملية بريكلاند ايدى .

كما أن هذه التفاعلات الثلاثة أجريت عند درجة حرارة 25°م وواحد ضغط جو .

1 - عملية - هابر لتحضير الأمونيا

A-Haber's process for synthesis of Ammonia

أ - تأثير الحرارة علي التفاعل : لكي نبين تأثير الحرارة علي هذا التفاعل يجب

أن نعلم بأن التفاعل الترموديناميكي لتحضير الأمونيا عند درجة حرارة 25°م هي :



فنجد أن التفاعل في حالة إنزان سوف يزاح الاتزان الي اليسار الي ناحية امتصاص للحرارة . ويخفف درجة حرارة الخلوط فإن زيادة في انتاج الأمونيا سيزداد .

B-effect of pressure

ب - تأثير الضغط :

من الملاحظ من المثال السابق أن تأثير الضغط علي موضع الاتزان فالزيادة في الضغط يزيد من سرعة معدل التفاعل والوصول الي حالة الاتزان ويؤدي الي زيادة في تركيز الأمونيا. بمعنى أن الزيادة تؤدي الي نقص في عدد المولات من 4 مولات الي 2 مول . كما هو موضح بالجدول الاتي :

Table (1) Effect of temperature and pressure on the yield of ammonium (Haber process)

C°	K _c	Mole % NH ₃ in equilibrium mixture				
		10	50	100	300	1000 atm
200	650	51	74	82	90	98
300	9.5	15	39	52	71	93
400	0.5	4	15	25	47	80
500	0.08	1	6	11	26	57
600	0.014	0.5	2	5	14	13

جـ- تأثير التركيز علي التفاعل Effect of concentration on the reaction
التعبير عن ثابت الاتزان بالضغط الجوي بدلا من K_c .

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3}$$

وطبقا لمبدأ ليشاتيليه : أي زيادة في تركيز النيتروجين أو الهيدروجين سوف يؤدي الي زيادة في تركيز الأمونيا .

2 - تحضير ثالث أكسيد الكبريت

Preparation of sulphur trioxide (contact process)

عند تفاعل SO₂ واكسوجين لينتج ثالث أكسيد الكبريت طبقا للمعادلة الآتية :



معدل التفاعل وثابت الاتزان يعتمد على الحرارة والضغط ، ومبدأ ليشاتيليه يمكن تطبيقه كما شرح سابقا في طريقة هابر . فعند حرارة منخفضة فإن ثابت الاتزان لثالث أكسيد الكبريت يكون كبير ولكن الوصول الي الاتزان نفسه بطئ . وعند رفع درجة الحرارة فإنه يؤدي الي زيادة في معدل التفاعل بينما التفاعل طارد للحرارة ولكن إنتاج ثالث أكسيد الكبريت سوف ينخفض . وتبعاً لمبدأ ليشاتيليه . فزيادة كل من ثاني أكسيد الكبريت أو الأكسوجين سوف يؤدي الي زيادة ثالث أكسيد الكبريت .

(12) الاتزان الكيميائي**Table (2) Effect of temperature on the equilibrium at P = 1 atm**

Temp; °C	200	300	400	500	600	700
K _p	5500	690	160	55	25	13
Mole% SO ₃	98	91	75	61	46	31

وللوصول الي أحسن النتائج لتكوين ثالث اكسيد الكبريت خلال وقت مناسب في العمليات التجارية . يؤخذ مخلوط ثاني اكسيد الكبريت والاكسوجين في الضغط الجوي ويمرر على سطح عامل مساعد عند درجة حرارة 600°C ، والمخلوط المتزن سوف يعاد مرة اخري عند درجة حرارة منخفضة من 400°C الي 500°C . وأفضل العوامل المساعدة خامس اكسيد الفانديوم V₂O₅ أو البلاتين المجزأ .

3 - عملية بريكلاند - ايدي لثبات النتروجين**3- Birkland-Eyde for fixation of nitrogen**

يتفاعل النتروجين والاكسوجين طبقا للتفاعل



وجد أن تكوين اكسيد النتروجين من عناصره الأولية لا يحدث تلقائيا في درجة حرارة الغرفة . كما أن التفاعل ماص للحرارة . فطبقا لبدأ ليشاتيليه يفضل تكوين اكسيد النتروجين عند درجات حرارة عالية كما هو مبين بالجدول (3) .

Table (3) Preparation of nitrogen oxide

Temperature, ° C	2000	3000	3200
App., % NO at equil.	2	4	5

ولانجاح تحضير اكسيد النتروجين (NO) ، الغازات الساخنة من التفاعل يجب ان تبرد في الحال لمنع تفكك اكسيد النتروجين ، ضغط النتروجين يكون مثبت خلال وميض القوس الكهربائي وكما هو ملاحظ لا يوجد تغير في عدد المولات للمواد المتفاعلة او المواد الناتجة ، وبالتالي لا يوجد تغيير في سريان التفاعل مع تغير الضغط . وعموما يفضل تكوين (NO) في زيادة من غازي النتروجين والاكسوجين .

الاتزان الكيميائي والحرارة - معادلة فانن هوف

Chemical equilibrium and temperature, the Vant Hoff Equation.

تأثير الحرارة الكمي علي الاتزان الكيميائي يعطي بمبدأ ليشاتيليه ، ولكن العلاقة التفصيلية يمكن اشتقاقها بواسطة الديناميكا الحرارية ، طبقا للمعادلة الآتية لأنظمة الغازات المثالية .

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K_P$$

وبتفصيل هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة وثبت الضغط نحصل علي:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^{\circ})}{\partial T} \right)_P = - R \ln K_P - RT \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \quad -18$$

وبضرب المعادلة في (T) واستبدال (ΔG°) بالقيمة $-RT \ln K_P$ فالمعادلة السابقة تصبح

$$T \left(\frac{\partial(\Delta G^{\circ})}{\partial T} \right)_P = \Delta G^{\circ} - RT^2 \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \quad -19$$

وعندما تكون المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في حالته القياسية فان معادلة جيبس - هيلمهولتز تكون علي هذه الصورة .

$$\Delta G^{\circ} - \Delta H^{\circ} = T \left(\frac{\partial(\Delta G^{\circ})}{\partial T} \right)_P \quad -20$$

وبمقارنة المعادلة (19) بالمعادلة (20) لقمطي هذه النتيجة

$$RT^2 \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \Delta H^{\circ} \text{ or } \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad -21$$

وتسمى هذه المعادلة (21) بمعادلة فانن هوف ، حيث ΔH° تكون التغير في الانثالبي للتفاعل ، وحيث المواد المتفاعلة والناتجة في الحالة القياسية . وهذه المعادلة تعبير مهم لحساب حرارة التفاعل من الاتزان الكيميائي وثابت الاتزان عند درجات حرارة مختلفة .

(12) الاتزان الكيميائي

مثال : ثابت الاتزان للتفاعل $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ هو 50.62 ، 41.00 عند درجات حرارة 443°م ، 500°م . احسب التغير في الطاقة الحرة عند هذه الدرجات وكذلك حرارة التفاعل .

الحلـ

$$i - T_1 = 443 + 273 = 716 \text{ K}, \quad K_1 = 50.62$$

$$T_2 = 500 + 273 = 773 \text{ K}, \quad K_2 = 41.00$$

$$\text{Now } \Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_p$$

$$a - -\Delta G = 2.303 \times 8.314 \times 716 \log 50.62 \quad \text{بالاستبدال}$$
$$= 23.365 \text{ KJ}$$

$$b - -\Delta G = 2.303 \times 8.314 \times 773 \log 41$$
$$= 23.87 \text{ KJ}$$

$$ii - \log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta H = \frac{2.303 \times 8.314 \times 617 \times 733}{(773 - 716)1000} \log \left(\frac{41.00}{50.62} \right)$$
$$= -17.02 \text{ KJ.}$$

أسئلة علي الاتزان الكيميائي

- 1 - ماهو مفهومك عن التفاعل العكسي والاتزان الديناميكي ؟ وضح اجابتك بالأمثلة.
- 2 - ماهو قانون فعل الكتلة ؟ كيف يمكنك تطبيقه في اشتقاق التعبير لثابت الاتزان الكيميائي . اشرح خاصية الاتزان الكيميائي .
- 3 - اشتق التعبير لقانون هوف الثابت الحراري (أيزوثيرم) .

احسب K_p للتفاعل الآتي :



- 4 - أ - اشتق العلاقة التي تربط بين الأنواع المختلفة لثوابت الاتزان وهي (K_n, K_x, K_p, K_o) لتفاعل غازي ، ثم بين متى تأخذ هي الثوابت المختلفة قيمة واحدة ؟

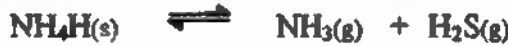
ب - لتحضير الأمونيا : 0.6 مول / لتر N_2 ، 0.4 مول / لتر H_2 .



وجد ان ثابت الاتزان التركيبي مساويا 0.51 لتر مول⁻² عند 400°م احسب كمية NH_3 عند الاتزان .

- 5 - ماهو مفهومك عن مبدأ شاتليه ؟

- 6 - ماذا تعرف عن الاتزان الكيميائي الغير متجانس ؟ وضح اجابتك بالأمثلة من الكيمياء الصناعية . اشتق علاقة ثابت الاتزان باستخدام الضغط لتفكك بيكربيد الأمونيا .



- 7 - احسب ثابت الاتزان باستخدام التركيز للتفاعل



إذا علم أن ثابت الاتزان باستخدام الضغط هو 1.24×10^{-12} عند درجة حرارة 1400°م.

البنية الثالثة

الاتزان غير المتجانس - قاعدة لافنر

استخدم قانون فعل الكتلة لدراسة الاتزان الكيميائي ، وبالرغم من تطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان الكيميائي المتجانس . الا أنه يمكن تطبيقه على الاتزان غير متجانس . وعلى كل فإنه من الممكن تناول دراسة الاتزان غير متجانس من منظور قاعدة السطوح .

ولقد استطاع العالم ويلارد - 1876 (Willard Gibbs) في اشتقاق العلاقة الترموديناميكية التي تربط الاتزان غير المتجانس . والشكل او الرسم التوضيحي الذي يبين الاتزان بين جميع الأنواع المختلفة أو النوع للمواد، يسمى بالخطط التوضيحي للنوع او السطح أو الصنف . وتطبق القاعدة أساسا في مجال الكيمياء ، التعدين ، والجيولوجيا . وللتعبير عن قاعدة السطوح او الصنف رياضيات على النحو التالي :

$$F = C - P + 2$$

حيث (F) تسمى عدد درجات التحديد (الطلاقة) Number of degree of freedom ، C - عدد المكونات في النظام عند حالة الاتزان ، P - عدد السطوح (الأوجه) ، والرقم (2) يمثل المتغيرات أو العوامل المتغيرة وهما الحرارة والضغط . وقبل كل شيء لتطبيق القاعدة على أن نظام فإنه من المبدأ أن نبين أو نعرف التعبيرات لهذا القانون :

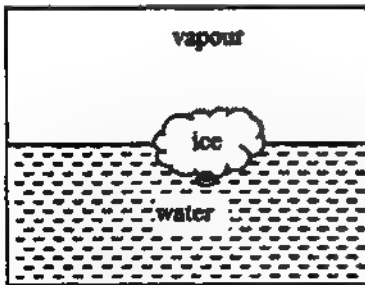


Fig. (1) Heterogeneous system

1 - الصنف - phases . نعتبر نظام معين وليكن مكون من ثلج ، ماء وبخاره ومنفصلين عن بعضهم بالمحيط المحسوس لكل سطح على هذه شكل (1) . فكل جزء مستقل بذاته ومتجانس ومنفصل عن الآخر يحتوي على مادة صلبة (ثلج) ، سائل (ماء) والبخار (للماء نفسه). إذا فكل سطح أو وجه له نفس الصفات الكيميائية والفيزيائية .

وهذا النظام عند ثبوت الحرارة يكون له ضغط بخاري ثابت وهنا نقول أنه في حالة اتزان غير متجانس .

2 - المكونات components : ويعرف عدد المكونات للنظام بأنه أقل عدد للمكونات المتغيرة المستقلة والتي تتطلب للتعبير عن التركيب لكل صنف مشارك في حالة الاتزان . وهذا التعريف سيكون واضحاً من هذه الأمثلة الآتية :

أ - لنفترض نظام يتكون من صلب (ثلج) - سائل (ماء) - بخار كما في المثال السابق ، وكل الأنواع الثلاثة يمكن الحصول عليها بالتغير الفيزيائي للماء علي حده وهذا يعني وجود مركب واحد فقط أو مكون واحد وهو الماء H_2O . ولا نستطيع الإشارة على ان الأيدروجين والأكسوجين مكونيهما لماذا ؟ ... لأن كمية الأيدروجين الموجودة مقدرة بالفيضا لنفس كمية الأكسوجين ، وبالعكس كمية الأكسوجين الموجودة محسوبة لنفس كمية الأيدروجين (أيدروجين) : أكسوجين) 2 : 1 علي السترتيب . وكما أن غاز الأيدروجين وغاز الأكسوجين ليسا مع بعضهما في حالة اتزان حقيقي . ولو أننا أضفنا أيدروجين كغاز مستقل أو أكسوجين كغاز مستقل الي النظام السابق وعلي ذلك فإن النظام حينئذ يحتوي علي بخار ، ماء ، ثلج ، أكسوجين ، أيدروجين .

ب - نوع آخر من المكونات يمكن أن نراها في حالة كربونات الكالسيوم حيث يتفكك ليعطي مركب صلب أكسيد الكالسيوم CaO وثاني أكسيد الكربون (CO_2 gas) كما في تطبيق هذه المعادلة الحرارية .



فمن الملاحظ من المعادلة وجود ثلاثة مكونات وهم كربونات الكالسيوم الصلب ، وأكسيد الكالسيوم الصلب وغاز ثاني أكسيد الكربون ، ولكن من المؤكد ان هذه المكونات ليست مستقلة كما هو مطلوب في تعريف المكونات الذي ذكرت سابقاً . لذا فإن الأسطح الثلاثة أو المكونات الثلاثة تتعلق ببعضها بحيث لو عرف اثنين مثلاً فإن الثالث يمكن إيجاده . فعلاً لو عرفنا كربونات الكالسيوم ، أكسيد الكالسيوم فإنه من المنتظر ان المركب الثالث هو ثاني أكسيد الكربون وهكذا .

3 - في نظام تكوين خامس كلوريد الفوسفور حسب هذه المعادلة



نجد ثلاثة مكونات لمواد موجودة ولكن عدد المكونات الموجودة اثنين فقط لأن المكونات الثلاث متصلة في حالة الاتزان ، ولو عرف اثنين فإن الثالث يمكن معرفته وهو عند الاتزان . فلو ان ثالث كلوريد الفوسفور والكلور في حالة اتزان ويتمساويا في النسب ، ففي هذه الحالة يعتبر النظام أحادي المركب ، لأنهما يمكن تخليقهما من خامس كلوريد الفوسفور . وعليه في المخاليط المتجانسة قاعدة السطوح تكون غير قادرة لعمل توضيح بين المركب الكيميائي أو مكوناته الموجودة بنفس النسب .

4 - مركبات الأملاح المهذرة ونعبر عنها بالمعادلة الآتية :



كما هو واضح تحتوي المعادلة علي مكونات جزئية مختلفة ، ولكن المكونات فقط اثنين كما هو موضح من منظور قاعدة السطوح $(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O})$.

5 - مثال آخر لمحلول يحتوي علي أيونات الصوديوم ، البوتاسيوم ، الكلور ، اليود كما في هذه المعادلة $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{I}^-] + [\text{Cl}^-]$ كأنه تعادل كهربائي : بينما الأيونات الموجبة والسالبة يمكن أن تتزاوج في أربع طرق مختلفة . وعليه فإن هذا النظام لا يجب ان يؤخذ علي أنه خمس مكونات (أربع أملاح + ماء) . وعلي هذا الوضع ليس هو الحقيقة ، لأنه يمكن أن نختار ثلاثة أملاح بالإضافة للماء لتوظيف المحلول . وعليه فإن النظام يحتوي علي أربع مكونات ، بمعنى لو أن واحد من الأيونات الموجبة مساويا للأيونات السالبة وليكن $[\text{I}^-] = [\text{K}^+]$ فإن النظام سوف يختزل إلي واحد من المكونات الثلاث وبالتالي المطلوب ملحين فقط بالإضافة للماء لتمييز المحلول .

درجة التحرر - متغيرات النظام

Degree of Freedom or variance of the system

تعرف درجة التحرر أو متغيرات النظام : هي أقل عدد لمعامل المتغيرات وهي الضغط ، الحرارة ، التركيز ، والتي يجب أن تكون ثابتة علي الأقل في اثنين ، ولهذا فإن الشروط الخاصة للنظام يجب ان تكون معروفة تماما . وهذا الجانب من درجة التحرر سوف يصبح معلوم جيدا من الأمثلة الآتية :

لنفترض كمية معلومة من غاز في اناء مغلق بواسطة مكبس متحرك كما هو مبين بالشكل (2) . فلو ثبتنا اثنين من المتغيرات الثلاث (الضغط ، الحجم) . فالمتغير الثالث

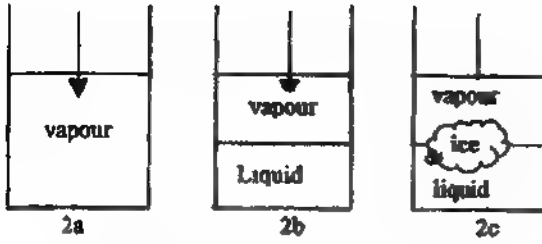


Fig. (2) different degree of freedom

آلياً يكون ثابت ، وعليه
فإن النظام سوف يعرف
كاملاً . ولأن أي نظام
غازي فإن العلاقة التي
تربط المتغيرات الثلاثة هي
 $PV = nRT$ ، لأي نظام
يتغير اثنين من المتغيرات

باستقلالية بدون تغير في عدد السطوح ، فإن التحرر اثنين فقط وبتطبيق لقانون قاعدة
السطوح لمكون واحد ، احادي السطح فإن درجة التحرر (F) وجدت تساوي اثنين ($F = 2$)
الشكل (2 a) . والشكل (2 b) يتكون من سطحين وهما سائل وبخار في
حالة اتزان فإنه يلزمه واحد فقط من درجة التحرر ، ($F = 1 - 2 + 2 = 1$) . لأي نظام
ذات سطحين في حالة اتزان ، فلو ثبتنا درجة الحرارة فإن الضغط آلياً يكون ثابت أو
بالعكس . وأيضاً لو غيرنا واحد أو اثنين من المتغيرات فإنه تلقائياً في حالة الاتزان فإنه
يتغير أو واحد من المتغيرات سوف يتغير .

النظام (2 c) يتكون من ثلاثة سطوح { صلب - (ثلج) سائل (ماء) وبخار } في حالة
اتزان فإن درجة التحرر (F) تساوي صفر ، أي عديم درجات التحرر ، وهذا يعني واحد
فقط من المتغيرات الضغط أو درجة الحرارة لتجعل الثلاث سطوح في حالة اتزان ($F = 1 - 3 + 3 = 1$)
($0 = 3 + 2$) ، ولو غيرنا واحد من المتغيرات فإن النظام سوف يتغير ويصبح غير ثابت
ويكون عدد السطوح تلقائياً يتغير . فمثلاً لو رفعنا درجة الحرارة نجد الثلج ينصهر
ويتحول إلى سائل ولو خفضنا درجة الحرارة فإن الماء يتحول إلى ثلج وهكذا .

Deduction of the phase rule

استنتاج قاعدة الصنف

نفترض نظام معين في حالة اتزان عدد السطوح - P ، عدد المكونات - C
فإن تركيب كل سطح يحدد كاملاً بواسطة متغير المكون (C - 1) ولايجاد تركيب
السطح - P ، يجب أن نعرف متغيرات المكون (C - 1) بالإضافة لذلك نضيف
اثنين من المتغيرات وهما الضغط والحرارة فيكون التغير للمكون (C) للسطح - P ويكون
 $P(C - 1) + 2$ ولكل سطح - P ، ويجب أن توجد معادلة تحتوي هذه المتغيرات
وهي (P - 1) ، ولكل مكون (C) فتكون المعادلة الكلية (P - 1) C كما أننا رأينا آنفاً

المتغيرات $[P(C-1) + 2]$ والمعادلة $C(P-1)$ فيكون المتغير الغير موجود وهو
 $P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$ وهذا ما نعني بدرجة التحرر (F) بهذه
 المعادلة $F = C - P + 2$.

One Component systems

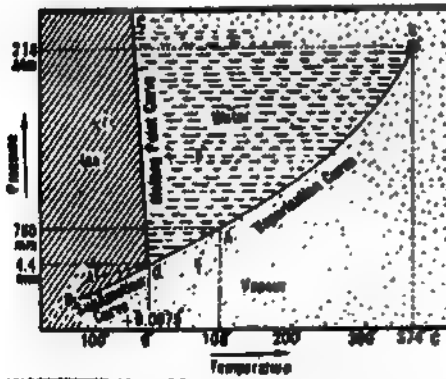
أنظمة المكون الواحد

تعرف عوامل المكون الواحد أي مادة وحيدة ونقطة ، واثنين من المتغيرات الضغط والحرارة هما أعلي درجة تحرر ، وسلوك هذا النظام يمكن أن نمثله بالشكل التخطيطي للضغط مقابل الحرارة . وسوف نشرح أنظمة كل من الماء والكبريت لكي نتعرف علي مختلف السطوح الموجودة فيهما .

The Water System

نظام الماء

كما هو مبين بالشكل (3) الشكل التخطيطي للماء لأشكاله الثلاثة وهي (الثلج ، السائل ، البخار) ويتكون من ثلاث منحنيات (OA, OB, OC) ويتلاقى في النقطة (O) والثلث مساحات هي AOB, AOC, BOC وتوضح هذه المناطق كالاتي :



1 - منحنى الضغط البخاري

للسائل المائي (OA): ويرسم الضغط البخاري للماء مقابل الحرارة . نجد قيمة للضغط مقابل درجة حرارة واحدة وعندها تكون النقطة في حالة اتزان لكل من السائل والبخار وبتطبيق قاعدة السطوح علي هذا النظام (Two phases) فإننا نجد درجة التحرر

(F) تساوي واحد $F = 1 - 2 + 2 = 1$ ، وعليه يكون أحادي التغير اما الضغط او الحرارة . والمنحنى (OAK) يمثل الضغط البخاري للسائل والنقطة (K) قيمة محددة علي المنحنى (OKA) للضغط البخاري للماء (Water) لا يتخطاه . (نقطة الضغط الحرج - 218 ضغط جو) بالمناظرة عند درجة الحرارة الحرجة 374م. وعندها يكون سطح السائل والبخار في تجانس تام ومندمجان . وللوصول للانخفاض لدرجة التجمد (O) - مرحلة

انتقالية - يتجمد السائل . ويمكن ان نصل الي درجة اقل من درجة التجمد (O) ،
وتحت هذه النقطة تعرف فوق درجة التجمد (Super cooled water) وعندها يكون
الثلج يتحول الي سائل . كما لاحظها فهرنهييت 1742.

2 - منحني التسامي (OB): يمثل حالة الاتزان بين الثلج والبخار وهذا المنحني
(OB) يشبه أيضا (OA) في أنه أحادي التغير وعند أي نقطة علي المنحني (OB) يوجد
حالة اتزان بين الثلج والبخار كما أنه عند النقطة (O) وجود ثلاث سطوح للثلج ،
والسائل والبخار في حالة اتزان (المنطقة الثلاثية) . الماء عند نقطة تجمد في حالة اتزان مع
الثلج عند نقطة درجة تحوله الي ماء (درجة الانصهار) . عند هذه النقطة نجد الضغط
البخاري يساوي 4.4 مم جو ، وتعطينا التجربة اختزال الضغط من 760 مم الي 4.4 مم ،
ودرجة التجمد ترتفع من صفر الي 0.0075 م .

3 - منحني التجمد (OC) The freezing Curve : تعرف درجة الانصهار او
نقطة التجمد للمادة النقية بأنها "درجة الحرارة التي عندها الصلب والسائل في حالة إتزان
عند واحد ضغط جو وتطبيق الضغط الخارجي لنقطة انصهار الصلب سوف يغير بالتعبية
نقطة الانصهار ، والمنحني (OC) يمثل بدرجة طفيفة ناحية اليسار وهو يبين تأثير
الضغط علي درجة انصهار الثلج . كما يبين ان نقطة الانصهار للثلج تنخفض بواسطة
زيادة الضغط . أيضا درجة التحرر أحادية . كما هو مبين آتيا من قاعدة السطوح $F = 1 - 2 + 2 = 1$.

Region or Area

المنطقة او المساحة

الشكل (3) يتكون من ثلاثة أسطح (ثلج - ماء - بخار) ، نفترض أننا أخذنا كتلة
من الماء عند النقطة P ثم بعد ذلك غيرنا في الضغط ودرجة الحرارة لتصل الي النقطة (q)
نلاحظ تحول الماء كاملا الي بخار . وبالمثل لو أخذنا الدرجة والضغط للماء الي النقطة (r)
فإننا نلاحظ أن الماء سيتحول كاملا الي ثلج . وهذا يفيد علي أنه يوجد ثلاث مناطق
مختلفة ، لذا نجد من تطبيق القانون لقاعدة السطوح وجود اثنين من درجة التحرر ($F = 2 - 1 + 1 = 2$) وهما الضغط ودرجة الحرارة . وبالتالي لكل منطقة من الثلج ، ماء ،
بخار اثنين من درجة التحرر وتكون ثنائية التغير .

The triple point

النقطة الثلاثية

النقطة الثلاثية (O) وعندها وجود الثلاث مناطق في حالة إتزان وتطبيق قاعدة السطوح فإننا نحصل ($F = 1 - 3 + 2 = 0$) لهذا فإن النظام لا يأخذ أي درجة من درجات التحرر أي صفر التغير وهذا يعني لو غير أي من الضغط أو الحرارة فإنه يلزم تغيير في السطوح أي لو رفعنا درجة الحرارة فإننا نلاحظ تحول الثلج إلى ماء (انصهار) أو خفضا درجة الحرارة فإن الماء يتحول إلى ثلج وبالتالي تتغير السطوح من ثلاثة إلى اثنين .

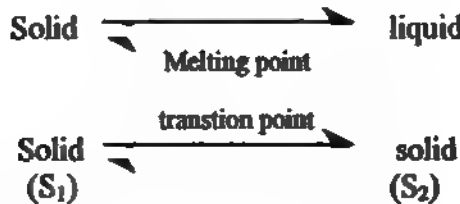
The Sulphur System

نظام الكبريت

يوجد الكبريت المنفرد على شكلين من الحالات الصلبة وهما الكبريت المعيني (Rhombic) والكبريت المنشوري (monoclinic) فعند تسخين الكبريت المعيني بسرعة عالية فإنه ينصهر عند 115°C ولكن لو سخنا ببطء شديد فإنه يتحول إلى الكبريت المنشور وينصهر عند 120°C . ولو خفضنا درجة الحرارة تدريجيا للكبريت المنشوري فإنه يصل إلى الكبريت المعيني كما هو ملاحظ من هذه المادلة التحولية .



هذا التحول الذي تم عند 95.5°C . تسمى بدرجة التحول . وهذا يعني أقل من هذه الدرجة فإن الكبريت المعيني هو السائل وأعلى منها يكون الكبريت المنشوري هو السائل وفي حالة الثبات . وعند هذه الدرجة يوجد حالة إتزان لكل من النوعين في آن واحد . وفي هذه الدراسة يجب أن نفرق بين نقطة الانصهار ونقطة التحول . نقطة الانصهار تحول من شكل إلى شكل آخر مثلا من صلب إلى سائل ، أما التحول فإنه تحول من صلب إلى صلب آخر ولكن مع اختلاف الشكل البلوري للمادة . فعند نقطة الانصهار نجد كمية من الحرارة الكامنة للتصعيد سوف تمتص كما يوجد إتزان بين الصلب والسائل . بينما في التحول كمية من الحرارة الكامنة للتحول سوف تمتص ويوجد إتزان بين الصلب والصلب الآخر .



والرسم التخطيطي لنظام الكبريت كما هو مبين بالشكل (4) يبين أنه ينقسم الى عدة منحنيات وعدة مساحات :

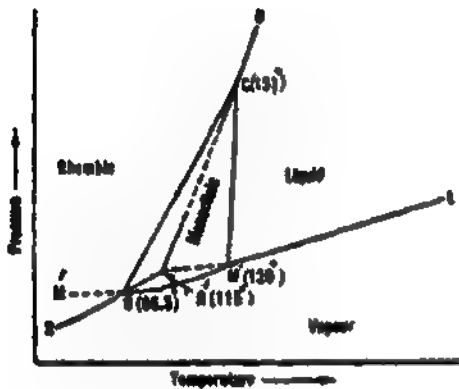


Fig. (4) Sulphur system

أولاً : المنحنيات 1. Curves

نلاحظ وجود ست منحنيات

لتبين الاتزان لكل سطحين كما يلي :

1 - المنحني (OP') (OR) المنحني الضغط البخاري للكبريت المعيني .

2 - المنحني (OM') (OM) المنحني الضغط البخاري للكبريت

النشوري .

3 - المنحني (MR') (M) المنحني الضغط البخاري للكبريت

السائل .

4 - المنحني (OC) المنحني التحول .

5 - المنحني (MC) منحنى نقطة الانصهار للكبريت النشوري .

6 - المنحني (CR') (CD) منحنى نقطة الانصهار للكبريت المعيني .

وبالتالي يوجد سطحين لكل حالة اتزان علي طول كل منحنى وبتطبيق قاعدة السطوح

للنظام عند حالة الاتزان علي طول كل منحنى لايجاد درجة التحرر $F = 1 - 2 + 2 = 1$

. مما يوضح أما ان تغير الضغط أو درجة الحرارة عند أي نقطة علي المنحنى

1 - المنحني (OP') (OR) الضغط البخاري للكبريت المعيني مع الحرارة . والنقطة

(O) - 95.5م هي درجة التحول . فلو سخنا الكبريت المعيني لايحدث التحول للكبريت

المعيني عند هذه النقطة (C) ، ومنحنى الضغط البخاري للكبريت المعيني الثابت لنفس

النوع من النقطة (O) حتي نحصل علي النقطة (R') - 115م ، نقطة الانصهار للكبريت

المعيني و (OR') منحنى الضغط البخاري للكبريت المعيني شبه مستقر ، والتي تكون

مستمرة للمنحنى (OR) .

2 - المنحني (OM') (OM) منحنى الضغط البخاري للكبريت النشوري مع درجة

الحرارة ويلتقي المنحنى (RO) عند نقطة التحول (O) ، وهي نقطة ثلاثية الملتقي لثلاث

سطوح وهو الكبريت المعيني ، المنشوري وبخار الكبريت وهم في حالة اتزان . حيث ينصهر الكبريت المنشوري الي سائل عند $(M) - 120^{\circ}\text{C}$ ، المنحني (OM') والذي يقع فوق المنحني (OR) - يبين الضغط البخاري للكبريت المنشوري الشبه ثابتة .

3 - المنحني (MR') $(M \ell)$ منحني الضغط البخاري للكبريت السائل والمنحني $(M \ell)$ يلتقي بالمنحنيت OM, MR' عند النقطة (M) - نقطة ثلاثية حيث الكبريت المنشوري ، الكبريت السائل وبخار الكبريت في حالة اتزان $MR' -$ يمثل منحني التبخير الشبه الثابت لبخار السائل ويلتقي بمنحني الشبه الثابت OR' عند النقطة R' . وتعتبر (R') الشبه ثابتة للكبريت المعيني ، السائل ، البخار وهي نقطة ثلاثية .

4 - المنحني (OC) منحني التحول ، يبين تأثير الضغط علي درجة حرارة التحول (O) . ففي الكبريت المعيني ترتفع درجة حرارة التحول مع زيادة الضغط . حقيقة درجة حرارة التحول ترتفع بمقدار 0.05°C لكل زيادة في الضغط الجوي . (OC) تنتهي عند (C) والتي يخلفي عندها الكبريت المنشوري والنقطة (MC) تلتقي مع المنحني (MC) عند النقطة $(C) - 151^{\circ}\text{C}$ وعندها يكون كل من الكبريت المعيني والمنشوري والسائل في حالة اتزان في غياب السطح البخاري .

5 - المنحني (MC) منحني نقطة الانصهار للكبريت المنشوري - تأثير الضغط علي نقطة الانصهار - (120°C) حيث درجة انصهاره ترتفع مع ارتفاع الضغط .

6 - المنحني (CR') (CD) تأثير الضغط علي نقطة الانصهار الشبه ثابتة - 115°C . للكبريت المعيني ، أخيرا المنحني (CD) - امتداد للمنحني $R'C$ والذي يبين تأثير الضغط علي نقطة انصهار الكبريت المعيني الثابت ، ولذا فإنه من الممكن التحول الي الكبريت المنشوري من نهايته عند (C) .

التعريف بالمساحات Areas

يتكون نظام الكبريت من أربع مساحات وهم $(ROCD), (COM), (DCML)$ and $(ROML)$ للأنواع المعيني والمنشوري ، السائل ، والبخار علي الترتيب وهذه المساحات تدل علي نوع معين من الكبريت ، لذا فإن درجة التححر مساوية للقيمة (2) أي أن $F = 1 - 1 + 2 = 2$ ، وبالتالي فالعاملين الأساسيين هما الضغط والحرارة . والسؤال الذي يفرض نفسه هو هل من الممكن وجود الأنواع الأربع في نقطة واحدة وفي حالة

اتزان ؟ . قاعدة السطوح تجيب علي هذا السؤال وهو أن درجة التحرر تساوي (-1) , $F = 1 - 4 + 1 = -1$ وهذه القيمة غير ممكنة أي وجود الأنواع الأربع في حالة اتزان في وقت واحد مستحيل .

النقاط الثلاثية Triple points (O, M, C and R')

رأينا من الدراسة السابقة لكل نقطة من هذه النقاط الثلاث لسطوح الكبريت وهم في حالة اتزان . فكما هو ملاحظ مما تقدم أن كل نقطة ثلاثية قيمة صفر للتحرر (Non-variant) (F) ومعنى أن أي تغير في الضغط أو الحرارة فإنه يتبعه تغير في النظام (اختيار أحد الأنظمة) .

الأنظمة ذات المركبتين Two component systems

تشكل الأنظمة ذات المركبتين في سطح واحد أنظمة ثلاثية النوع وهذا يعني نظام له قيمة (3) من درجة التحرر $(F = 2 - 1 + 2 = 3)$ أي يضاف التركيب بجانب كل من الضغط ودرجة الحرارة .

وللوصول الي معرفة سلوك مثل هذا النظام نرسم مجسم بثلاث محاور ذات زاوية قائمة والمحاور هي التركيب ، الضغط والحرارة كما في الشكل (5 أ) .

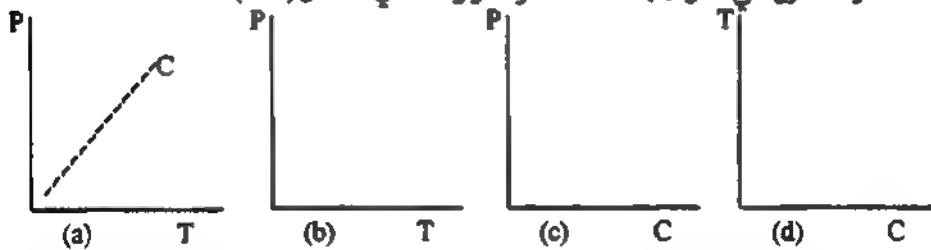


Fig. (5) PTC model resolved into planner pt, PC and TC diagrame

الشكل لثلاث متجهات ليس من السهل تمثيله علي الصفحة ، ولذلك فمن المناسب الرسم بين متجهين فقط والمتجه الثالث يحسب علي أنه ثابت ولذلك نأخذ شكل (d)، (c) والذي يمثل الضغط - الحرارة ، الضغط - التركيب ، الحرارة - التركيب علي الترتيب . وتأثير الضغط علي اتزان الصلب - السائل صغير جدا بينما في مثل هذه الحالة فمن الضروري اضافة متغيران آخران هما الحرارة والتركيب ، وعليه يهمل معامل الضغط

(تغير الضغط) للأغراض العادية وتكتب معادلة قاعدة الصنف $F = C - P + 2$ علي هذه الصورة .

$$F = C - P + 1 \text{ (حيث الضغط ثابت)}$$

وتسمى هذه المعادلة علي هذه الصورة بالصورة المختزلة لقاعدة الصنف حيث (F) تعطي القيمة المتبقية للتحرر للنظام ، وأشكال الاتزان لصلب - سائل فإن الحرارة - التركيب هو المطلوب

كما توجد بعض الأنواع للصلب - سائل وهي الثنائية الانظمة

Silver -lead system

1 - نظام فضة - رصاص

تمتزج الفضة والرصاص بجميع النسب في الحالة المنصهرة بدون تكوين أي مكون

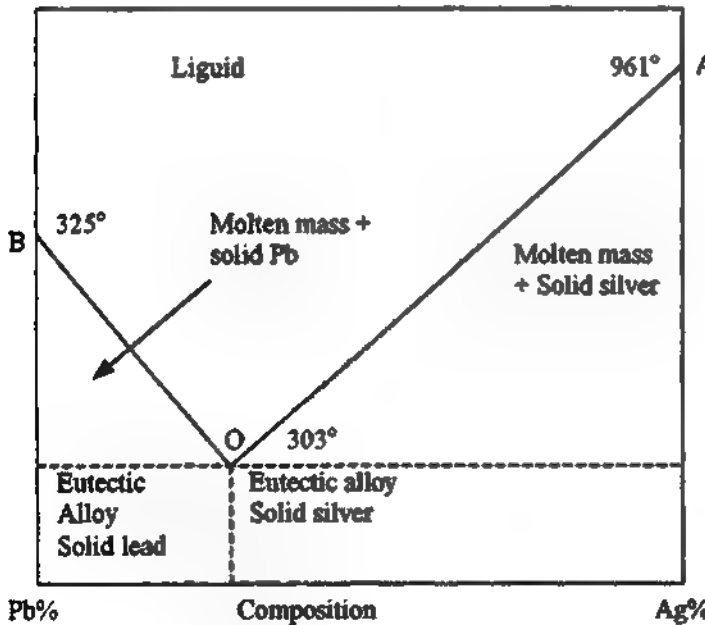


Fig. (6): Lead - Silver system

كيميائي ومن ثم يوجد أربع سطوح لهذا النظام وهم صلب الفضة ، صلب الرصاص ، محلول الفضة ، محلول الرصاص . وأما البخار فيمكن إهماله حيث درجة الغليان لكل من الفضة والرصاص عال جدا . وهذا يعني علميا بأن الضغط ليس له تأثير علي الاتزان. والشكل التخطيطي لهذا النظام (حرارة - تركيب) شكل (6) .

النقطة (A) تمثل نقطة انصهار الفضة النقية والنقطة (B) - نقطة انصهار الرصاص النقي . وبإضافة الرصاص الي الفضة نلاحظ انخفاض نقطة انصهار الفضة خلال المنحني

(OA) ، منحني انصهار الرصاص علي طول المنحني (OB) ، والذي يعتبر منحني نقطة الانخفاض أو درجة الانصهار - وأن أي نقطة علي (OA) تمثل حالة الاتزان بين صلب فضة ، صلب رصاص والسائل علي الترتيب . وطبقا لقانون قاعدة السطوح المختزلة $F = 2 - 2 + 1 = 1$ ، $F = C - P + 1$ وعلي هذا فان درجة التحرر واحد (التغير واحد) .

النقطة الاتزانية (The Eutectic point) - عند النقطة (O) حيث يلتقي كل من المنحني (OA) ، (OB) وكلا الجانبين (A. B) في حالة اتان مع السطح السائل . هذه النقطة لفظ يوناني وهذا يعني سهل الانصهار (easy melting) والذي يبين الحرارة - التركيب للنظام صلب فضة / صلب رصاص / سائل والتي يكون عندها اتزان الخليط (يوتيكي الخليط) يوتيكي الحرارة ، (يوتيكي التركيب) . وعندها يكون تركيب الفضة والرصاص (تركيب 2.4% و 97.6% ودرجة حرارة الخليط 303م . انصهار الفضة 961م . اذا بتطبيق قاعدة السطوح $F = 2 - 3 + 1 = 0$. درجة التحرر (F) تساوي صفر أو هديم التغير وهنا أيضا لو غيرنا أي من الحرارة أو التركيب فإنه يحدث خلل ويتغير ويختفي واحد علي الأقل .

2 - KCl-H₂O System

2 - نظام كلوريد البوتاسيوم - الماء

لا يكون كلوريد البوتاسيوم هيدرات عند إذابته في الماء ، كما يوجد أربع سطوح لهذا

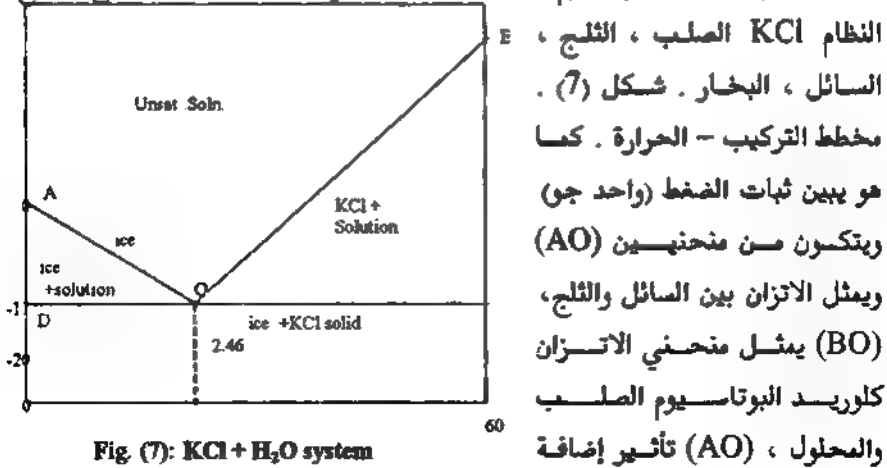


Fig. (7): KCl + H₂O system

كلوريد البوتاسيوم على نقطة التجمد للماء (منحني نقطة التجمد) والمنحني (BO) يمثل

زيادة كلوريد البوتاسيوم في المحلول المشبع مع درجة الحرارة ويعرف بمنحني نقطة التجمد ، والمنحني (BO) يبين زيادة كلوريد البوتاسيوم في المحلول المشبع مع درجة الحرارة ويعرف بمنحني الاذابة لكلوريد البوتاسيوم .

منحني (AO) - نقطة التجمد (A) تمثل نقطة التجمد للماء . وعندها يوجد ثلاث سطوح ثلج ، سائل ، بخار . وبإضافة كمية من كلوريد البوتاسيوم ينخفض نقطة التجمد للماء وبإضافة كلوريد البوتاسيوم فإن الثلج ينفصل علي طول المنحني (AO) حتى النقطة (O) ، وعندها يكون المحلول مشبع مع الاحتفاظ بكلوريد البوتاسيوم على أنه ملح . والنقطة (O) - درجة الحرارة (- 11م) وعلي طول المنحني (AO) يوجد ثلج ، سائل ، بخار في حالة اتزان ولهذا فإن درجة التححر (F) يساوي واحد $F = 2 - 3 + 2 = 1$.

منحني الاذابة (OB) (The solubility curve OB) المنحني (OB) يمثل تأثير ارتفاع درجة الحرارة علي نظام كلوريد البوتاسيوم - المحلول المشبع - البخار كما نلاحظ ارتفاع درجة الحرارة مع اضافة كلوريد البوتاسيوم الصلب ولكن لا يصل في النهاية الي 100% عند النقطة (B) - وقربها من نقطة انصهار لكلوريد البوتاسيوم . درجة التححر علي المنحني (OB) تكون واحد أي $F = 2 - 3 + 2 = 1$ وهذا يعني كلوريد البوتاسيوم الصلب ، السائل ، البخار في حالة اتزان .

نقطة تجمد الهيدرات (Cryohydrate point) يلتقي المنحني (AO) والمنحني (BO) عند النقطة (O) وتعرف النقطة الاتزانة وعندها يتفصل كل من الثلج والصلب لكلوريد البوتاسيوم ، ويعرف النظام الذي يتكون من صلب + ماء (Cryohydrate) أي بالإغريقية (Frost water) التجمد ، وعندها مخلوط يمكن تحضيره أليها لكل من بللورات الثلج وبللورات الصلب . ويمكن ملاحظة هذا لمخلوط الفير متجانس بواسطة منظار تليسكوبي . والصفات الفيزيائية مثل حرارة المحلول والكثافة هما وسيلة للقيم للمركبتين . وبتطبيق قاعدة السطوح $F = 2 - 4 + 2 = 0$ عند النقطة (O) توجد السطوح (KCl) ، ثلج ، سائل ، بخار .

نقطة التجمد (Freezing point) شكل (7) يشرح تجمد الخاليط حيث عند إضافة ملح الي ثلج فإنه يصهره ودرجة حرارته تنخفض وتعرف درجة الحرارة علي هذه النحو (Cryohydric hydrate) وعلى الجانب الآخر لو أضفنا ثلج الي محلول مركز من

ملح فإن درجة الحرارة تنخفض علي طول المنحنى (BO) حتي يصل الي (O) مما يؤدي الي أقل درجة حرارة ممكنة يمكن الوصول اليها مع المخلوط المتجمد اما بإضافة ملح الي ثلج أو ثلج الي محلول الملح ، وأقل مخلوط متجمد سوف يؤدي الي :

1 - انخفاض درجة حرارة التجمد .

2 - ارتفاع درجة حرارة المحلول .

درجة حرارة التجمد لبعض مخالوط يمكن تجهيزها آليا كالآتي :

$KCl + ice = - 11^{\circ}C$,	$NH_4Cl + ice = - 15.4^{\circ}C$
$NaCl + ice = - 21^{\circ}C$,	$KI + ice = - 22^{\circ}C$
$CaCl_2 + ice = - 37^{\circ}C$,	$CaCl_2 \cdot 6H_2O + ice = - 55^{\circ}C$

3 - The $H_2O + FeCl_3$ System

3 - كلوريد الحديدك + ماء

يعطي كلوريد الحديدك مع الماء أربع مركبات هيدراتية

- | | | |
|----------------------------|---|-----------------------------|
| 1. $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ | , | 2. $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, |
| 3. $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$ | , | 4. $Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$, |

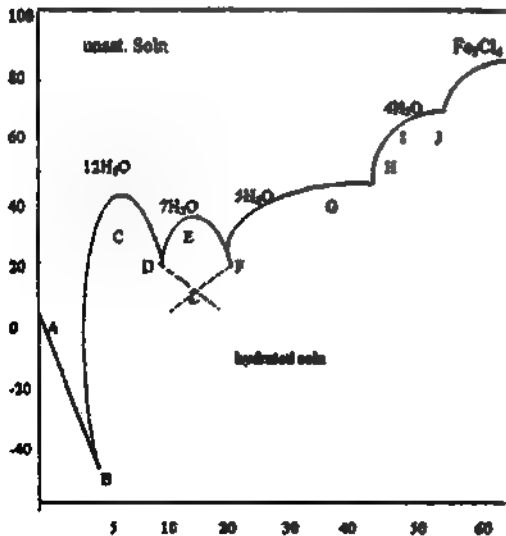


Fig. (8) : $FeCl_3 - H_2O$ System

هذه الأنواع الأربع ثابتة التركيب ولها درجة انصهار مختلفة كما هو مبين بالشكل (8) كما وضعه روزييوم من نتائج (Roozeboom) حيث عين نقاط الانصهار ومنحني الذوبان لهذه الأنواع المختلفة المكونة لكل نظام .

المنحنى (AB) - الانخفاض

في نقطة التجمد الماء بإضافة كلوريد الحديدك للماء حيث (B) نقطة الانخفاض عندها يتكون البلورات

الحديدك 12 يدياً + بللورات الثلج، ووجود المحلول المشبع والبخار في حالة اتزان وبتطبيق قاعدة التححر ($F = 2 - 4 + 2 = 0$) وبإضافة كمية من كلوريد الحديدك في النظام نلاحظ تلاشي الثلج الي ماء (Vanishes) ويتكون المنحني (BCD) ويتكون من مرحلة اخري للاتزان بين الملح (كلوريد الحديدك 12 يدياً) والمحلول، البخار ونقطة الانصهار - تقع عند 37م. وعندها يكون كل من الصلب والسائل متساويين في التركيب، وبإضافة كمية اخري من كلوريد الحديدك الي المحلول فإنه يتمين حدوث مركب جديد من الهيدرات وهو سبعة جزئ من الماء والذي يظهر عند (D) - 27.4م وعندها يتكون أربع سطوح 12 جزء و 7 جزء من ماء مع كلوريد الحديدك والمحلول والبخار في حالة اتزان (النقطة رباعية).

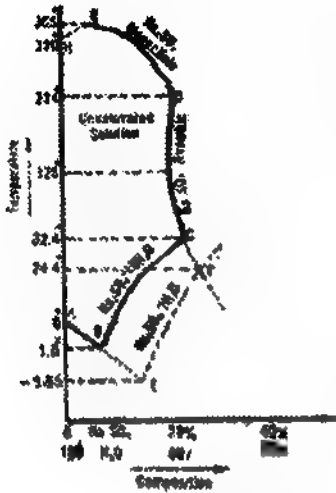
والنقطة (D) - نقطة انتقالية (Transition point) وعندها يوجد نوعين من السطوح الصلبة 12 جزئ، 7 جزئ من الماء - كلوريد الحديدك، بينما في هذا المخلوط واحد من السطوح الصلب (Cryohydric hydrate) واحد من هذه المواد الصلبة عبارة عن ثلج ولو استمرت عملية الاضافة فإننا سوف نتحرك علي طول المنحني (DEF) - ويمثل اذابة كلوريد الحديدك سبعة جزء ماء - درجة انصهار (E) - 35.5م، النقطة (F) نجد المركب السباعي والخماسي في حالة منفصلة كمخلوط متواجد، المركب الخماسي والمركب الرباعي يعطيان حالة اتزان عند النقطة (G) - 57م، وكذلك (I) 73.5م نقطتا الانصهار علي الترتيب.

أخيراً علي طول المنطقة سوف نحصل علي منحني الانصهار للمركب الخماسي والرباعي علي الترتيب. وأخيراً نحصل علي الملح كلوريد الحديدك Fe_2Cl_6 ، وبتطبيق قاعدة السطوح سوف نحصل علي النقطة الرباعية $F = 2 - 4 + 2 = 0$ ، وللنقطة الثلاثية $F = 2 - 3 + 2 = 1$.

$\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4$ System

نظام ماء - كبريتات النحاس

توجد كبريتات الصوديوم علي هيئة مجموعتين من الهيدرات أولها كبريتات الصوديوم عشرة جزء ماء والثانية سبعة جزء ماء وأما كبريتات الصوديوم اللامائية يوجد علي هيئة بللورات منشورية اما أومعيني (monoclinic & rhombic) كما ان كبريتات الصوديوم والماء يمكن توضيحه في الشكل (9). النقطة (A) تمثل نقطة التجمد للماء.

Fig. (9): $\text{N}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

فبإضافة كبريتات الصوديوم يحدث انخفاض لنقطة التجمد للماء للمنحنى (AB). إذابة (BC) كبريتات الصوديوم عشرة جزئ ماء درجة الحرارة - 32.4 م عند (C)، وأعلى من (C) فإن المركب عشرة ماء يختفي على طول المنحنى (CD) - ويمثل إذابة بلورات كبريتات الصوديوم المعنى. ويبين انحناء المنحنى أنه لا يشبه مركب كبريتات 10 ماء.

وكما هو ملاحظ أولاً أن إذابة المركب اللامائي تقل مع ارتفاع درجة الحرارة ثم تزداد ثانياً لتصل إلى 125 م، وتذب كمية من المادة بزيادة درجة الحرارة، ولكن بين 125 م، 234 م، وعندما

تصل الدرجة إلى 234 م. (D) سيظهر المركب المنشوري وعندها يكون كل من المعيني والمنشوري في حالة اتزان مع المحلول المشبع، ومنحنيات الإذابة (BC)، (CD) يلتقيان عند النقطة 32.4 م. وهنا يكون المحلول مشبع مع وجود اللحين. كما أنه عند النقطة (C) يوجد أربع أصناف كبريتات الصوديوم عشرة ماء + كبريتات الصوديوم عشرة ماء + كبريتات الصوديوم + المحلول + البخار في حالة اتزان، $F = 2 - 4 + 2 = 0$ و $F = 0$. والنقطة (C) ليست انصهار بل إنها درجة تحول أي 10 ماء إلى المركب اللامائي.



فلو سمحنا للمحلول المشبع بكبريتات الصوديوم المعيني اللامائي يبرد على طول الخط (DC) فإن المركب 10 ماء سوف يترسب عند (C) وفي بعض الأحيان لا يحدث هذا والشكل اللامائي يظل في منطقة الشبه اتزان، ويظل التركيب كما هو من النقطة (C) وحتى النقطة F 24 م وعند (F) يتكون مركب جديد من سبعة جزئ ماء وينفصل من المحلول ولا يتكون هذا إلا بعد اختفاء 10 جزء ماء. وتحت هذه الظروف فالمنحنيات الشبه متزنة (EF)، (BE) سوف نحصل عليها، وعليه سوف يوجد ثلاثة أصناف وهم فعند المنحنى EF - يمثل منحن الإذابة للمركب السباعي والنقطة E تمثل رباعية الأصناف وتتكون من المركب السباعي، الثلج، المحلول، البخار في منطقة الشبه متزنة

(metastable equilibrium) والنقطة (F - 24.4م) نقطة الانتقال والتي عندها المركب السباعي واللامائي مع المحلول في نقطة شبه اتزان .



وكما هو موضح في المنحنى (EF) أن المركب السباعي أكثر اذابة من المركب عشرة جزئ ماء وبإضافة ملح من المركب 10 جزء ماء سوف يؤدي الي زيادة الملح ليحدث له ترسيب علي هذا الشكل ويتكسر علي طول المنحنى (BC) .

Three Component Systems

أنظمة ثلاثية المكونات

وهذا النوع من الأنظمة الثلاثية المكونات عند تطبيق قاعدة الصنف علي هذه الصورة

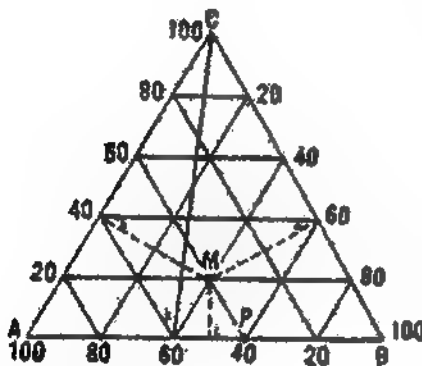


Fig. (10) Diagram for three component system

$F = 3 - P + 2 = S - P$
المكونات في صنف واحد فإن $F = 4$
أي ان هذا النظام يأخذ أربع متغيرات (درجة الحرية) وهم الحرارة ، الضغط واثنين من متغيرات التركيز للمكونات الثلاث . والتمثيل التخطيطي لكونسات هذا النظام الثلاثة يحتاج لشكل أربع محددات . كما أنه من الصعب تمثيلها علي الورق . ولهذا فإن جدول الأنظمة الثلاثية عادة ما يمكن تمثيلها عند

ثبوت الضغط وليكن الضغط الجوي (atmospheric pressure) كذلك عند ثبوت درجة الحرارة ايا كانت قيمتها . وبثبوت اثنين من المتغيرات علي هذا الشكل ، فإن اثنين من حدود التركيز يمكن تغييرهم باستقلالية ، وبالتالي يعطي الشكل له على هيئة مسطح . ففي حالة مخلوط المكون الثلاثي . التغير في التركيب والتعبير عنه يكون من الأنسب بمثلث متساوي الأضلاع . هذه الطريقة قد اخذت بواسطة العالم جي . استوك (Gstock) واستخدمها العالم روزبوم (roozeboom) .

ولتفهم ولتيسير الرسم للنقاط خلال التركيبات المختلفة علي المثلث التساوي الاضلاع في الارتفاعات (الاضلاع) تنقسم الي عدة أقسام متساوية كلما كان التقسيم صغير كلما كان الوصول الي نسبة المكونات بصورة أدق . وكل جانب من جوانب المثلث يقسم بخطوط متساوية ومتوازية لضلع من الاضلع وبالعكس من الناحية او الجانب الآخر بالمقابل . كما في هذا الشكل (10) . ومن هذا نلاحظ الخطوط المتوازية المارة بالمثلث تشير مثلا الي زيادة نسبة المركب (A) من المنطقة (a) حتى القاعدة (BC) وحتى 100% للمنطقة (A) وبالمثل للمكونين (B,C) وأو الخطوط العمودية المبنية بالمسافات (Ma, Mb, mc) لكل من المكونة (A) والمكونة (B) والمكونة (C) التركيبية عند المركز (M) تمثل كما هو واضح (40% لـ A) ، (40% لـ B) ، (20% لـ C) ، وناتج الشكل الموضوع ماهر الا مجموع المسافات الثلاث عند أي نقطة المثلث التساوي الاضلاع المرسوم ، عموديا علي الجوانب الثلاث . وما هي الا ارتفاع المثلث . والنقطة الموجودة علي احد الجوانب (الضلع) تشير الي نسبة اثنين من المكونات فقط ، فمثلا عند النقطة (P) تبين نسبة اثنين من النظام 40% للمركب A + 60% للمركب B ، وبالمثل علي الجوانب الاخرى علي طول كل من (BC) ، (AC) . كما أنه عند النقطة (k) فان قيمة (C) تساوي صفر بينما تساوي 60% للمركب A + 40% للمركب B .

كما أنه أيضا توجد انظمة ثلاثية اخري للسوائل . وتنقسم الي ثلاثة اقسام ونكتفي بذكر أنواعها فقط .

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1 - One pair partially miscible | 1 - زوج وحيد محدود الامتزاج |
| 2 - Two pair partially miscible | 2 - زوجين محدودين الامتزاج |
| 3 - Three pair partially miscible | 3 - ثلاثة أزواج محدودة الامتزاج |

فمن أمثلة النوع الاول : الكلوروفورم وحمض الخليك والماء ، حيث ان الماء يمتزج مع حمض الخليك بجميع النسب ، وكذلك حمض الخليط يمتزج مع الكلوروفورم ايضا بجميع النسب ، بينما الزوج الوحيد وهو محدود الامتزاج الكلوروفورم والماء .

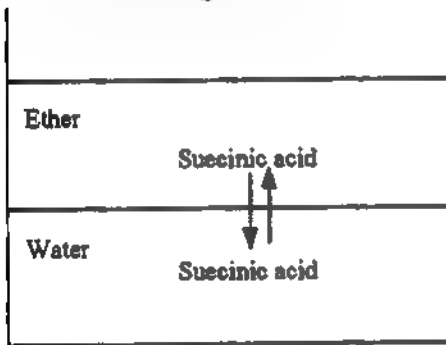
ومن أمثلة النوع الثاني . خلات الايثايل والبيوتيل المادي والماء . حيث الاول والثاني يمتزجان بجميع النسب . ولكل الثاني والثالث يكونا سطحين منفصلين وكذلك الاول والثاني ايضا يكونا سطحين منفصلين عند نسب معينة .

اما النوع الاخير : وهذا النوع ما يعرف بان الثلاثة يكونوا اسطح منفصلة . ولعرفة الاشكال فإنه يمكن الرجوع الي المراجع حتي تعرف كيفية او رسم هذه الاشكال الثلاثة علي ضوء الشكل السابق .

The Distribution Law

قانون التوزيع

لو أذيبت مادة صلبة او سائلة بين سائلين غير ممزوجين معا أي مكونا سطحين منفصلين . فإننا نحصل عند ثبوت درجة الحرارة وبإضافة المادة توزيع لهذه المادة المذابة



نفسها بين المذيبين الآخرين حتى الوصول الي حالة الاتزان . وعند هذه الظروف فان معدل مرور الجزيئات خلال السطح الفاصل للمذيبين من واحد لآخر بنسبة إنابته في واحد عن الآخر .

فمثلا عند اضافة حمض السكسينك وبكميات متغيرة كما في الشكل (11) . نلاحظ أن الحمض يوزع نفسه بين

Fig. (11) Distribution of succinic acid between water and ether

Table (1) Showing the distribution of succinic acid and iodine

Succinic acid between H_2O and ether at $15^\circ C$		Iodine between CS_2 and H_2O at $18^\circ C$.	
Grams of acid in 10 ml of, water	ether	Grams of iodine in 10 ml of, CS_2	H_2O
0.024	0.005	1.74	0.0041
0.070	0.013	1.29	0.0032
0.121	0.022	0.66	0.0016

$$K_D = 5.3 \pm 0.1$$

$$K_D = 410 \pm 10.0$$

السطحين المنفصلين عند أي درجة حرارة ثابتة . وأن نسبة تركيز الحمض بين السائلين ثابتة . كما ينص هذا القانون $\frac{C_1}{C_2} = K_D$ عند ثبوت درجة الحرارة حيث C_1 تركيز الحمض في الماء ، C_2 تركيز الحمض في الايثير ، K_D - تعرف بمعامل التوزيع او معامل التجزئ Partition coefficient . كما هو الحال عند اضافة اليود الي كل من

ثاني كبريتيد الكربون والماء . كما أن مثل هذا السلوك في حالة المزيج غاز - سائل ، صلب - سائل ، سائل - سائل أو أنظمة أخرى . كما لاحظ العالم نرنست 1891 (Nernst 1891) أن هذه النسبة ثابتة مادام الوزن الجزيئي للعادة المذابة نفس الوزن للجزيئي فلي المذيبين ، بمعنى أنه لا يحدث تجمع أو تفكك للعادة عند الاضافة . كما هو ملاحظ من الجدول وان قيم التوزيع لبعض المركبات ثابتة مع اختلاف تركيز المذيب عند ثبوت درجة الحرارة .

اسئلة علي الاتزان الغير متجانس - قاعدة الصنف

1 - ماذا يعني بالمعبارات الآتية : أ - المكونات ب - السطح ج - درجة التحرر بين كم عدد درجات التحرر الخاضعة للأنظمة الآتية :



2 - اثبت قاعدة جيبس للوجوه ، اشرح المعبارات الداخلة فيه . ثم طبق هذه القاعدة لنظام الماء مستعينا في الشرح بالشكل المد لذلك .

3 - اكتب باختصار عن الصيغة التآصلية لأشكال الكبريت في صيغة قاعدة السطوح .

4 - اشرح المعبارات الآتية :

أ - نظام ثنائي المكون ب - النظام الثابت ج - النظام المتحول
وضح بالشرح

5 - تحت أي من الظروف نحصل علي كل من :

أ - الثلج ب - كبريتات الصوديوم المائية

ج - كبريتات الصوديوم اللامائية من محلول كبريتات الصوديوم

ثم اعطي شرح لكل طريقة مستخدما لكل حالة

6 - اكتب بالتفصيل عن أنظمة ثلاثي المكون .

الباب الرابع عشر

الغروانيات

The Colloids

عند إذابة كمية معلومة من مادة اليوريا او كلوريد الصوديوم في كمية كافية من ماء فان المادة سوف تتفتت علي هيئة جزيئات منفردة او أيونات وتتوزع مختفية في كل جزء من الماء . هذا الخلوط المكون من مادتين أو أكثر من المواد الجزيئية أو الايونية المنتشرة في وسط آخر مثل الماء يعرف بالخلوط الحقيقي True solution ، ونظرا لان تلك الايونات او الجزيئات لا يمكن رؤيتها في الماء فإنها تعرف بالمخاليط التجانسة .

إذا سحق الطمي او الطباشير سحقا دقيقا أيا كانت الكمية صغيرة أم كبيرة ثم خلط بالماء فان المحلول الناتج يسمى بالملق (suspension) حيث ان الطمي او (الطباشير) لا يمكن تجزئته الي جزيئات منفردة او الي أيونات لذا نجد أن الجسيمات ذات الأحجام الدقيقة منه ترسب ببطء ، في حين تترسب الجسيمات ذات الحجم الأكبر بسرعة اكبر ، وليس من الممكن تصغير حجم جزيئات الطمي او الطباشير الي الحجم الجزيئي او الايوني ولذلك فان معلقهما سوف يبغي في المحلول عديم الذوبان ، ويقال حينئذ ان هذا الخليط من الماء ، والطيني (أو الطباشير) غير متجانس .

وفيما بين المحلول الحقيقي والملق توجد مخاليط تتكون من مادتين تكون فيه جسيمات المادة الغير قابلة للذوبان مجزأة تجزيئا دقيقا لدرجة أنها لا تترسب ولا يمكن فصلها بطرق الترشيح العادية ، وتكون الجسيمات في ذلك الخلوط أصغر من جسيمات الملحق ولكنها اكبر من جسيمات المحلول الحقيقي وتعرف تلك المخاليط بالغروانيات المعلقة ، او الأنظمة الغروية .

والغروانيات عبارة عن مواد تتكون من صنف مستقر متجانس يعرف بالوسط الناشر (dispersion medium) او الصنف الخارجي ، وجسيمات لوسط غير مستقر تعرف بالوسط المنتشر (dispersed medium) او الصنف الداخلي ، قالحبر الهندي وغروي الكبريت ، اللبن ، غروي كل من النشا والصمغ العربي في الماء ومصل الدم تعتبر جميعها أمثلة للغروانيات .

أول من درس الغروانيات بطريقة تصنيفية هو العالم سيلمي Selmi (1843) فقد حضر محاليل غروية تعرف أيضا بالصل (Sols) من الكبريت ، أزرق بروسيا والكازيين ، واستنتج من دراسته أنها ليست محاليل حقيقية ولكنها عبارة عن معلقات في الماء . وفي عام (1861) درس توماس جراهام Thomas Graham عملية انتشار بعض المواد المختلفة من مخاليط خلال أغشية (membrane) ووجد أن لبعضها معدل انتشار سريع خلال الأغشية والبعض الآخر له معدل انتشار بطئ وطبقا لمعدلات انتشارها رتب جراهام جميع المواد في مجموعتين مواد بللورنية Crystalloide ومواد غروية Colloids .

والمجموعة الأولى من المواد ذات اوزان جزيئية صغيرة نسبيا ومن أمثلتها : أملاح البوريا ، السكر ، وكما ذكر سابقا توجد جسيمات في تلك المواد علي هيئة جزيئات أو أيونات منفردة في المحلول وهي سريعة الحركة ولا تري بالعين المجردة ولذلك فإنها تكون سريعة الانتشار خلال الأغشية ويمكن لتلك المواد ان تتبلر بسهولة من المحلول ولذلك سميت بالمواد البللورانية

والمجموعة الثانية من المواد مثل البروتين ، تانين ، البومين ، الجيلاتين ، والفراء والنشا بطيئة الحركة نسبيا ولها ميل بطئ (أو النفاذية) للانتشار عبر الأغشية ، ولذلك سميت بالغرويات ، نسبة للفراء (Koll-glue) and (eidos like) أي الشبيه بالفراء وتكون جسيمات المادة الغروية اكبر بكثير وقد تتكون من مجموعات لمئات من الجزيئات عادية الجسم ، أو حتى تكون عبارة عن جزئ واحد كبير جدا مثل (البروتين) وتكون المادة الغروية عند الحصول عليها من عملية تبخير المذيب في حالة أمورفية (غير متبلرة) وصلبة واضحة . وفي الحقيقة تكون البروتينات كبيرة في حالة متبلرة عند تبخير المذيب . بالرغم من ذلك فإنها لا تنفذ خلال الأغشية .

وان التفرقة بين المواد البللورانية والغروية انما تعتمد في الحقيقة علي الحجم النسبي للمادة وذلك لان كثيرا من المواد يوجد في كل من الحالة الأمورفية والبللورانية . ويعتبر غروي الفضة وأملاح الفضة أمثلة لذلك .

ولغرض تصنيف المواد - استخدم جراهام الجهاز الموضح بالشكل (1) ، يعرف بجهاز الدياليز (Dialyser) وتعرف العملية نفسها بالدياليز (Dialysis) .

وحيث ان المعلق الغروي للمادة هو عبارة عن مرحلة وسطية بين المحلول الحقيقي والمعلق ، وليس من الممكن وضع خط فاصل بين المحاليل الحقيقية (الايونية أو الجزيئية)

والغرونيات العالقة في ناحية ، وبين الغرونيات المعلقة والحبيبات ذات الاحجام الكبيرة

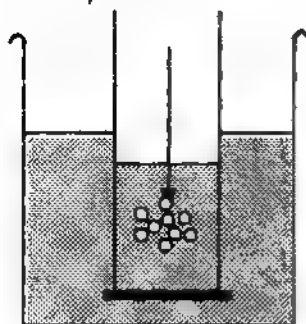


Fig. (1)

العلاقة من الناحية الاخرى في المقابل . حيث يوجد تغير تدريجي من نوع الي النوع الآخر في الانظمة ، وعلي أي حال ، فان النظام الغروي يتميز ببعض الخواص التي يمكن ان نضعه في مجموعة معينة منفصلة اذ ان خواص الغروبات وسلوكها تعتمد اساسا علي حجم الجسميات وشكلها وشحنتها ، ويوضح الجدول (1) بعض الخواص المميزة للغروبات ومقارنتها بالمحاليل الحقيقية والمعلقات الخشنة .

جدول (1) بعض خواص الأنظمة المنتشرة المختلفة

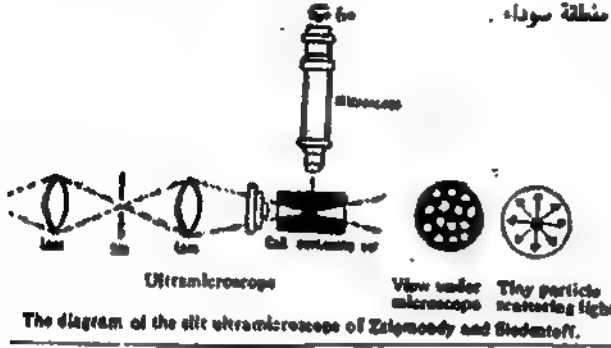
الخواص	المحلول الحقيقي	المحلول القوي	محلول الجسيمات الفسنة
حجم الجسيمات	10^{-10} A°	10^{-10} A°	أكبر من 10^3 A°
طبيعة الجسيمات	جسيمات لفترات الذائبة عن جزيئات إما علفية أو أولوية	الجسيمات تكون أكبر ويمكن أن تتكون جسيمات لفترات من الجزيئات عالية الحجم أو من جزيئ منفرد كبيرة الحجم مثل البروتين	تتكون الجسيمات بفر منظمة من آلاف وغالباً ملايين من الجزيئات
التجمعات	تحتوي الجسيمات على 2 - 10 ذرة	تحتوي الجسيمات على $10^2 - 2$ ذرة	تتكون الجسيمات أكثر من 10^2 ذرة
الصفاء أو الطور	متجانس	غير متجانس	غير متجانس
الشكل	-	بيضي - خطي - ملفوف - عضوي - صفائح	غير منتظم
الفسنة علي	إما تكون أولوية موجبة أو سالبة أو جزيئات متعادلة	إما موجبة أو سالبة للشحنة	قد تكون متعادلة أو موجبة أو سالبة للشحنة
إمكانية رؤيتها	الجزيئات أو الأيونات بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني	يمكن رؤية الجسيمات بواسطة الميكروسكوب القوي ، لا يمكن رؤيتها بواسطة الميكروسكوب العادي	يمكن رؤية الجسيمات بواسطة العين المجردة أو بالميكروسكوب العادي 10639582
القدارية للترشيح	تمر خلال مرشحات عالية الدقة	تمر خلال ورق الترشيح ولكن يحجز بواسطة المرشحات العالية الدقة	لا تمر خلال أوراق الترشيح العادية
الانتشار	تنتشر بسرعة ويحدث لها ديفاليز خلال الأغشية	تنتشر ببطء شديد والجسيمات الأصغر هي فقط التي يحدث لها ديفاليز ولكن ببطء جداً	لا تنتشر الجسيمات ولا يمكن أن يحدث لها ديفاليز خلال الأغشية
تشتت الضوء	لا تحدث تشتت للضوء مثلها مثل السوائل النقية	تشتت الضوء	تشتت الضوء ويكسر
تأثير الجاذبية	لا تتأثر	لا تتأثر في القاع تحت تأثير الجاذبية	تترسب في القاع تحت تأثير الجاذبية
الأمثلة	البوريا - السكر كلوريد الصوديوم في الماء	اللين - كوتش المطاط - الضباب - الصمغ	الطيني - الرمل

Ultra-microscope

الميكروسكوب الفوقى

يوضح الشكل رقم (2) تخطيطاً لجهاز فون الميكروسكوب الذي يعتمد على ما يعرف

بقمع تيندال (Tyndall) لها منطقة سوداء .



cone) إذ يمر شعاع

قوي من الضوء صادر

عادة من صمام قوس

كهربي ، وذلك خلال

عدة ساعات ، ثم يمر

خلال فتحة (slit) ثم

يدخل خلال الخلية

التي تشتت على الصول - في اتجاه أفقى . وينظر إلى الخلية خلال ميكروسكوب موضوع

بزواوية قائمة بالنسبة لمسار الضوء (عمودى) وحيث أن جسيمات الغروي تشتت الضوء في

جميع الاتجاهات ، فإن الجسيمات سوف تبدو على هيئة جسيمات صغيرة دقيقة ،

لامعة تتحرك عشوائيا (الحركة البراونية) ويتكون خلفها منطقة سوداء .

تقسيم الغروانيات :

توجد ثمانية تقسيمات ممكنة للمحاليل الغروية مبينة في الجدول رقم (2)

الأمثلة	التسمية	الوسط المتناثر	الوسط المنتشر
لا يوجد هذا النوع نظرا لأن جزيئات الغازات تنتشر في بعضها البعض مكونة صفا واحدا متجانسا	مخاليط غازية	غاز	غاز
دغوى المايون	دغوى	سائل	غاز
هواء منتشر في صلب مثل المعادن - الزجاج وعديد الاستيارين الرغوى .	رغواوى صلبة	صلب	غاز
السحاب ، الضباب ، الأيروسولات	الضباب	غاز	سائل
اللبن المتجانس ، ماء في زيت ، ماء في يئزين	مستحلب	سائل	سائل
الحلوى - الجيلي - البجلاتين ، سيليكا - جل - هيدروكسيد الحديدك الهلامي .	هلامي - جل	صلب	سائل
دخان التبغ (الكربون المعلق) أو الدخان . دخان الكربون المنتشر في الجو . أبخرة كلوريد الأمونيوم في الجو ، أو أبخرة اليوم أو التراب المعلق في الجو	الدخان	غاز	صلب
الكازين المعلق في الماء ، كبريتيد الزنكسور ، صول الذهب ، كلوريد الحديدك .	صول	سائل	صلب
السباتك ، الزجاج المكون ، المخاليط البلورية ، المعادن .	السباتك	صلب	صلب

Lyophobic and Lyophilic Colloids الغرويات اللئوفوبية والليوفيلية

قام بيرين وفروندلش (Peiren and Freundlich) بتصنيف الغرويات الي مجموعتين ليوفوبية وليوفيلية . ويعني لفظ ليوفوبي - الكاره - أو الخائف من السائل . فالبنسبة للصولات اللئوفية أي لا يوجد تجاذب بين الجسيمات المنتشرة والوسط الناشر وتعتمد علي ثبات هذه الصولات أساسا علي شحنة الجسيمات . وإذا استعمل الماء كوسط ناشر لهذه الجسيمات العالقة فان المسمي يعدل الي لفظ هيدروفوب بدلا من لفظ (ليوفوبي) وعادة تكون الصولات الهيدروفوبية أو اللئوفوبية غير ثابتة جدا . وعندما تترسب الغرونيات اللئوفوبية ، فانه لا يمكن تحويلها مباشرة الي الشكل الغروي ، ولذلك فإنها تعرف بالغرونيات غير الانعكاسية (Irreversible Colloids) .

وتعني كلمة ليوفيلي - المحبة للسائل - حيث يوجد تجاذب بين الجسيمات المنتشرة والوسط الناشر - والغرونيات الليوفيلية أكثر ثباتا من الصولات اللئوفوبية . ومن جهة أخرى فإنه يمكن إعادتها مرة أخرى الي الصورة الغروية ولذلك فإنها تعرف بالغرونيات الانعكاسية (reversible coloids) ويوضح الجدول رقم (3) بعض الخواص للصولات اللئوفوبية ، والليوفيلية .

الخواص	الكاره	الذي له ميل
1 - الثبات بالنسبة للتجلط بواسطة الالكتروليت	ضعيف	ضعيف
2 - إمكانية الرؤية عن طريق الميكروسكوب الالكتروني الفوقي الميكروسكوب	جيدة	رديئة
3 - الضغط الأسموزي	صغيرة جدا	يمكن اعتبارها
4 - الأمثلة	الذهب ، الفضة كلوريد الفضة	حمض السالييسليك والكوتش والاليومين .

Preparation of colloidal solutions تحضير المحاليل الغروائية

يمكن تحضير الألكتروليتات الغروية (الصابون - المنظفات الصناعية) وكثير من المواد العضوية مثل الجيلاتين ، الصمغ العربي والنشا من المحاليل ليوفيلية وذلك عن طريق عمليات الاذابة في الماء (hydrophobic colloid) .

اما النوع الآخر وهو الهيدروفوبي hydrophobic (الكاره للماء) فيمكن تحضيره بطريقتين اساسيتين وهما (أ) التكثيف ، (ب) التشتت .

الطريقة الأولى :

Condensation methods

طرق التكثيف

تعتمد هذه الطريقة علي تحويل الايونات او الجزيئات الموجودة في المحلول الحقيقي True solutions الي الجسيمات ذات أبعاد غروانية وذلك عن طريق تفاعلات كيميائية ، ولقد استخدمت أنواع مختلفة من التفاعلات الكيميائية في تحضير المحاليل الغروانية عن طريق عمليات التكثيف وهي :

أ - الاختزال Reduction وهي طريقة عامة تستخدم لتحضير غروائيات المعادن مثل غروي الذهب ، وغروي الفضة ، اللذان يمكن تحضيرهما عن طريق اختزال محلول مخفف من ملح الفلز بتأثير بعض العوامل المختزلة العضوية مثل إضافة التانين الي محلول كلوريد الذهب ليعطي غروي الذهب الأحمر ، وكذلك باختزال كربونات الفضة بواسطة حمض التانيك (Tannic acid) ليعطي غروي الفضة .

ب - الأكسدة Oxidation ومن أمثله غروي الكبريت الذي يمكن تحضيره بسهولة وذلك بأكسدة كبريتيد الهيدروجين حيث يمزج كلا من محلول كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت بنسب قياسية stoichiometric ratio للحصول علي صول (غروي) الكبريت . وأيضا لو ترك كبريتيد الهيدروجين في الجو مدة أطول فإنه يتحول بفعل أكسدة الجو ينفصل الكبريت ويصبح معلقا في الوسط الناشر (الماء) كما هو في المعادلة الآتية :



كما يحضر أيضا غروي ثاني أكسيد المنجنيز وذلك بإضافة محلول فوق اكسيد الهيدروجين الي محلول برمنجنات البوتاسيوم بطريقة قياسية ثم يرج المحلول جيدا فني أثناء المزج يتكون صول ثاني أكسيد المنجنيز سالب الشحنة نتيجة لامتزاز أيونات من قلوي الذي يتكون أثناء عملية المزج بين فوق اكسيد الهيدروجين والبرمنجنات .

ج - التحلل المزدوج Double decomposition غروي كبريتيد الزنرخوز يمكن

تحضيره وذلك بإضافة كبريتيد الهيدروجين علي أكسيد الزنرخوز .



يحضر 1% محلول من أكسيد الزرنيخور في الماء الساخن يبرد المحلول ثم يرشح .
ونائج المحلول بعد ذلك حمض الزرنيخور حيث يضاف تدريجيا الي 200 مل من ماء
مشبع بكبريتيد الهيدروجين . بإمرار تيار من كبريتيدي الهيدروجين خلال المحلول حتي
إنفصال الصول الأصفر . والزيادة من كبريتيد الهيدروجين يزاح بالتسخين أو الأفصل
بإمرار غاز مستمر من الأيدروجين خلال المحلول .

د - التحلل المائي hydrolysis بهذه الطريقة يحضر صول هيدروكسيد الحديدك
وذلك بإضافة كمية صغير من محلول مركز من كلوريد الحديدك الي كمية وفيرة من الماء
الساخن (60°م) مع التقلب المستمر ويحدث التحليل المائي لكلوريد الحديدك في الحال.



ويتكون محلول احمر غامق من صول هيدروكسيد الحديدك وهذا الغروي ثابت تماما
ويمكن تنقيته بواسطة عملية الدياليز .

هـ - تبادل المذيب Exchange of solvent يتلخص هذا المبدأ العام في انه اذا
كانت مادة (x) ولكن لا تذوب في (z) فان المادة (x) سوف تصبح معلقة غرويا عندما
تخلط محلولها في (y) مع كمية وفيرة من (z) ويجب ان يكون المذيبين (y), (z) لهما
قابلية الامتزاج ببعضهما البعض ومثال ذلك تحضير صول الكبريت بإضافة محلول كحولي
مشبع من الكبريت الي الماء .

ثانيا : طرق الانتشار Dispersion methods

حيث تكون المادة في حالتها الابتدائية على هيئة كتل والتي يجري لها عملية تنقيت
الي جسيمات صغيرة ذات حجوم غروية وذلك باستخدام طرق مناسبة ومن أهم هذه الطرق
ما يلي :

أ - الانتشار بالكهرباء : طريقة القوس الكهربائي لهرديج وفي هذه الطريقة تصطم
شرارة كهربية - تحت سطح ماء التوصيل يقطبين من الفلز المراد انتشاره وتؤدي الحرارة
الزائدة الناتجة عن القوس الكهربائي الي تحويل الفلز الي ابخرة والتي في الحال تبرد ثم

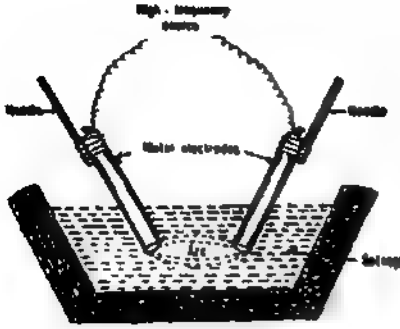


Fig. (3): Bredig's arc method

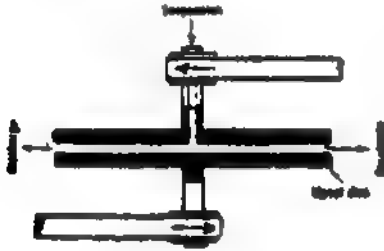


Fig. (4): Disc mill

تتكشف الي جسيمات ذات احجام غروية وذلك بواسطة تأثير الماء الثلجي في الحمام المائي كما هو موضح في الشكل (3).

ب - الانتشار الميكانيكي : وفي هذه الطريقة حيث يمرر معلق خشن من المادة خلال سطحين ذات قرصين والتي تدور بسرعة عالية جدا 7000 دورة في الدقيقة وفي اتجاهين متضادين ، وفي خلال هذه الاثناء يتعرض المعلق الخشن خلال القرصين لقوة تحطيم قوية ، وتنكسر الي جسيمات ذات أحجام غروية ويوضح الشكل رقم (4) مخططا لقرصي المطحنة.

ج - الببتزة (التجزئة) **peptization** : الببتزة او التجزئة هي عكس التجمع ، ويشير تعبير الببتزة الي التحطيم او التشتت المباشر للمادة الي جسيمات ذات ابعاد غروية بواسطة مادة اخري تعرف بمعامل الببتزة (peptizing agent) ويمكن اجراء عملية التجزئة او الببتزة لبعض المواد مثل (الغراء glue) ، الصمغ ، الجيلاتين بواسطة الماء وهو عامل الببتزة (peptizing agent) لمعطي محولا غرويا . وعند معالجة محلول غروي حديث التحضير من هيدروكسيد الحديدك بإضافة كمية صغير من محلول كلوريد الحديدك في الماء peptizing agent سوف يتكون في الحال محلول غروي من هيدروكسيد الحديدك .

Purification of Colloids

تنقية الغرويات

لكي يمكن تنقية المحاليل الغروية من المواد الايونية او الجزيئية (التي تكون محاليل حقيقية) تستخدم طريقتان ، وهما الفصل الغشائي (dialysis) وفوق الترشيح ultra-filtration .

Dialysis

1 - طريقة الفصل الغشائي

تعتمد هذه الطريقة علي حقيقة وجود عدد كبير من المواد الالكتروليتية التي تكون المحاليل الحقيقية والتي يمكنها أن تمر خلال الاغشية الشبه منفذه membranes في حين لا يمكن للجسيمات الغروية ان تمر خلال تلك الاغشية وهناك عاملان مسئولان عن تنقية الغرويات ، أولهما الغشاء المستخدم كمصفاه لحجز الأجسام ذات البعد الغروي الكبيرة وتسمح للجسيمات ذات البعد الجزيئي أو الايوني (الحقيقي) أو جسيما الاصغر بالمرور خلاله . والثاني هو أن يكون الفرق في معدل الانتشار النسبي للجسيمات هو العامل الاكثر أهمية اذ أن الجسيمات الغروية تنتشر خلال الاغشية ببطء جدا بسبب حجم جسيماتها الكبيرة نسبيا ، بينما تمر الجزيئات الصغيرة والايونات التي تكون المحلول الحقيقي بسرعة اكبر ، وإشكال جهاز الفصل الغشائي .

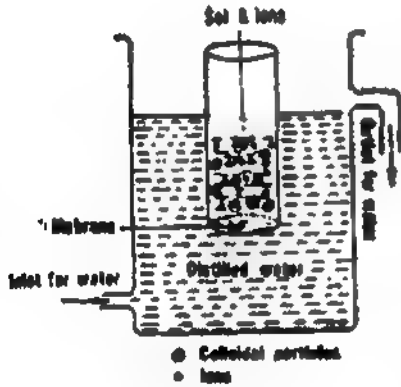


Fig. (5) dialyser

اما ان تكون اسطوانية الشكل او حقيبية الشكل ، وهي تصنع من مواد مختلفة تستخدم في عمليات الفصل ويتكون جهاز الفصل الغشائي ، شكل رقم (5) من وعاء اسطواني مثبت في احدي طرفيه غشاء والطرف الآخر مفتوح لاضافة المحلول الغروي ، ثم توضع الاسطوانة في حمام يحتوي علي ماء مقطر، ويزاح الماء المقطر من وقت لآخر من خلال فتحة من أعلى الحمام حيث ان المادة البللورانية (الجزيئات أو الايونات) تاركة المحلول الغروي ، شكل (5) .

وقد تطورت هذه الطريقة باستخدام اقطاب للدياليز وذلك لتسهيل عملية انتشار الالكتروليتات خلال غشاء تحت تأثير مجال كهربائي اذ يغطي نهايتا جهاز الدياليز بغشاء ويشحن المحلول الغروي في الوعاء الذي يوضع في الحمام الخارجي المجهز بقطبين، مع وجود مدخل ومخرج للماء المقطر لها شكل (6) ، وعندما يمر المجال الكهربائي عبر أنبوبة الفصل (dialysis) سوف تتحرك أيونات الالكتروليتة

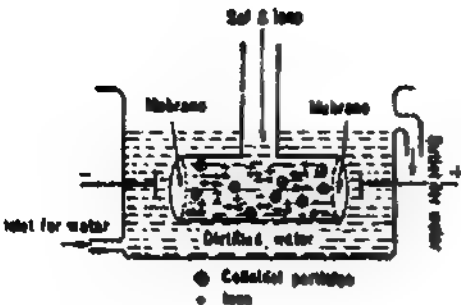


Fig. (6): Electrodialyser

نحو الأقطاب المخالفة ففى
الشحنة وبزاج بواسطة الماء المقطر .
ولكن من الواضح أنه فى عملية
الالكتروداليز لا تزاح
الشوائب الالكتروليئية مثل اليوريا
، السكر .

2 - طريقة فوق القرشيع

Ultra filtration

وفي هذه العملية سوف يتم فصل تلك المواد الموجودة التي تكون المحلول الحفقي بجانب السائل الناصر عن جسيمات المادة الغروية ، اذ ان ثقوب (فتحات) ورق الترشيح يسمح بمرور الجسيمات الغروية ولكن لا تسمح الاغشية ذات الثقوب الضيقة جدا ، بحجز تلك الجسيمات ، وهي تعد من مشتقات السيليلوز مثل السلوفان ، ويمكن تحفيز أغشية خاصة بعملية فوق الترشيح بفتحات الأبعاد . وحيث ان اغشية فوق الترشيح ليست مرنة . فإنها تدعم غالبا بواسطة إطارات من منخل سلك ، خصوصا عندما يدفع السائل خلالها وذلك بتأثير ضغط ويمكن الإغشية الغروانية ترسب على ورق الترشيح أو بورسلين به ثقوب لزيادة تقييدها ، ولطريقة فوق الترشيح أهمية بالنسبة للبكتريولوجيا في ازالة البكتريا من المحاليل .

Origin of charges on colloids **اصل الشحنات على الاجسام الغروانية**

للشحنة الكهربية الموجودة أهمية كبيرة جدا ، نظرا لأنها مسؤولة اساسية عن ثابت الفروينات ، إذ يؤدي وجود شحنة معينة من نوع واحد علي الجسيمات الغروية الي تنافر مع بعضها البعض نتيجة لعدم قدرتها علي الالتصاق ببعضها البعض او تجلطها - وهناك بعض المعلقات الغروية مثل هيدروكسيد الحديدك ذات الشحنة الموجبة في حين تكون جسيمات كبريتيد الزنكخور (هيدروكسول) سالبة الشحنة . بينما البروتينات اما تكون موجبة او سالبة اعتمادا علي قيمة pH للمحلول وعموما يوجد طريقتان تكتسب فيها الغرويات شحنتها السطحية وهما .

التأين المباشر Direct ionization : عندما تحتوي الجسيمات الغريبة علي مجموعات قابلة للتأين - سوف يؤدي تفكك تلك المجموعات او لجزيئات الى اكتسابها

شحنات ، فمثلا بعض البوليمرات - مثل متعدد حمض الاكريليك أو حمض النيوكليك يتأين الي جزئ كبير انيون :

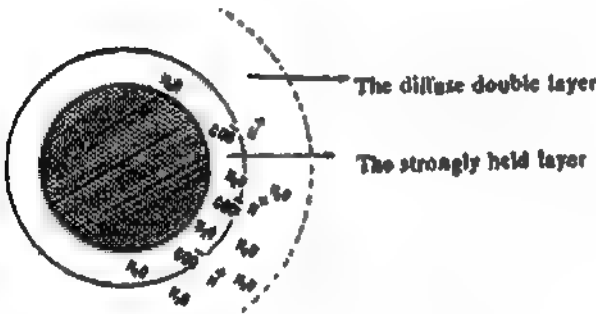
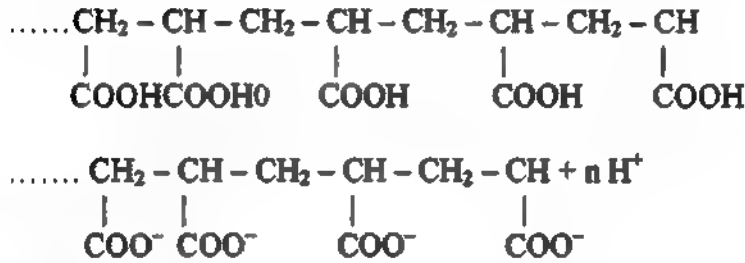
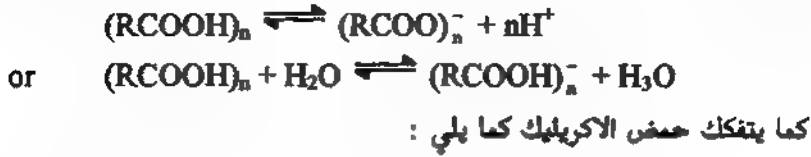


Fig. (7) Charge on a spherical macromolecule possessing carboxyl groups.

من وجهة نظر مبدأ
الطبقة المزدوجة المنتشرة
diffuse double layer
يأخذ الجزء الكبير الكروي
أو الجسم الغروي كما في
الصورة المرفقة بشكل
(7).

ان تجمع مجموعات

أنيونات الكربونيل مع السطح أحادي الجزئ من تجمع جزيئات الماء التي تقوم بالاستذواب علي هيئة طبقة ملتصقة قويا مع السطح ويكون أيون الهيدرونيوم علي بعد في الطبقة الأكثر انتشار .

Preferential adsorption

الامتزاز المفضل

يعتمد الامتزاز المفضل للأيونات من المحلول بناءا على شحنة السطح مثال ذلك صول هاليد الفضة المتكون بمزج محلول مخفف من نترات الفضة وهاليد البوتاسيوم والذي يمكن ان يحمل شحنة موجبة او سالبة . وعملية الادمصاص للأيونات بواسطة الجزيئات (البلورات الأيونية) يمكن الكشف عنها بكمية كافية علي اساس قواعد الادمصاص .

1 - طبقا لقاعدة لوترموسر Lottermosser : تعتمد اشارة الشحنة علي تلك المادة الموجودة الكيميائية فائضة ، فإذا اضيف محلول مخفف من نترات الفضة الي كمية زائدة من محلول مخفف من يوديد البوتاسيوم سوف نحصل علي صول مشحون بشحنة كهربائية سالبة ، بينما يحدث العكس اذا اضيف محلول من نترات الفضة (بكمية كبيرة) الي محلول مخفف من يوديد البوتاسيوم حيث يتكون صول حاملا لشحنة موجبة .

ب - طبقا لقاعدة فاجان وبينيث **Fajans & Peneth rule** هذه الايونات التي تكون مركبات عديمة الذوبان مع احد مكونات المادة الصلبة يعتبر هو الفضل في امتصاص علي سطح الصلب المترسب وبعبارة اخري فإن المواد الصلبة الايونية مثل هاليدات الفضة ، اكاسيدها ، الكبريتيدات تفضل في امتزازها ايونات ذات ايون مشترك معها ، مما يوضح الميل المتساوي بالنسبة للبلورة لكي تزيد من شكلها البلوري في الفراغ ، ويفسر ذلك وجود شحنات متضادة علي هاليدات الفضة ، والأكاسيد الفلزية و صولات الكبريتيدات ، ويمكن الشكلان (أ) ، (ب) الشحنتين المتضادتين على صولات يوديد الفضة حيث يكون علي هيئة :



حيث يقوم يوديد الفضة بامتزاز أيونات اليوديد معطاه جسيمات سالبة الشحنة (8 a) وبينما يوضح الشكل (8 b) ان أيون الفضة قد امتزت وأصبح للجسيم شحنة موجبة.

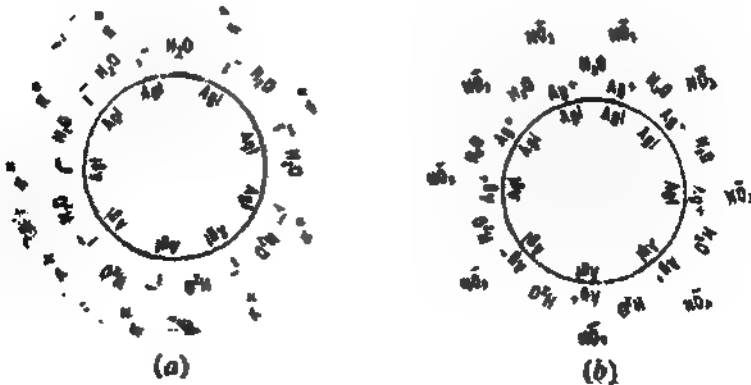


Fig. (8-b) Silver Iodide sols stabilised by (a) iodide ions (b) silver ions.

وفي كلتا الحالتين تكون الايونات المضادة K^+ ، NO_3^- علي الترتيب موجودة في المحلول في المنطقة الموجودة مباشرة بجانب الجسيمات الغروية نتيجة لحدوث تجاذب كهروستاتيكية ويمكن أيضا الحصول علي صول هيدروكسيد الحديدك موجب الشحنة في وجود زيادة من أيونات الحديدك ويمكن كتابة تركيب الجسيمات الغروية بالصورة التالية :



في حين تتكون جسيمات الصول سالبة الشحنة عندما توجد أيونات الهيدروكسيل بكمية فائضة ، ويمكن التعبير عن تركيب الجسيمات بالصورة التالية :



وفي كل حالة تكون الايونات الغير معادلة لايونات بللورة جسيم الغروي مثل Cl^- (ومن كلوريد الحديدك) ، Na^+ (من هيدروكسيد الصوديوم موجودة في المحلول من ناحية الجزيئات . وبالمثل يعزى ثبات صول كبريتيد الزرنيخور المشحون بشحنة كهربية سالبة وفي وجود كبريتيد الهيدروجين الي امتزاز ايونات الكبريتيد $(Ag_2S)_S^-$ وتفسر الخواص الكهربائية للغرويات تلك الظواهر المصاحبة لها (وتعرف جميعها بالظاهرة الكهروكيميائية) مثل الالكتروفوريز ، الالكتروأسموز ، جهد التدفق ، جهد الترسيب . ومن الجدير بالذكر أنه اذا اضعفت أيونات ذات شحنة مضادة الي الصول فإن الجسيمات الغروية سوف تفقد شحنتها وحينئذ تترسب .

خواص المحاليل الغروية **Properties of Colloidal solutions**
وسوف نناقش فيما يلي بعض الصفات الهامة للمنتشرات الغروية .

1 - الظاهرة الكهروكيميائية **Electrokinetic phenomena**
يوجد أربع مؤثرات تعود الي جهد التدفق جميعها تندرج تحت مسمي الظاهرة الكهروكيميائية وهم :

أ - الالكتروفوريز **Electrophoresis**
وتعرف حركة الجسيمات الغروية الشحنة كهربيا بتأثير مجال الظاهرة الالكتروفوريز ويوضح الشكل (9) جهاز لدراسة تلك الظاهرة - وهو عبارة عن أنبوبة زجاجية على شكل حرف U مزودة بمحبس لايقاف تدفق او تعديل تدفقه ، وقمع لادخال السائل في الجهاز.

Electro Osmosis

ب - ظاهرة الالكتروأسموزيز

في هذه الظاهرة حيث يتحرك السائل والوسط الناشر خلال حاجز مسامي في حين يبقى الغروي دون أن ينتقل من نراع الي آخر . أي أنه في عملية الالكتروأسموزيز يحدث العكس عما يحدث في ظاهرة الالكتروفوريز الذي فيه تتحرك الجسيمات ، في حين يبقى الوسط الناشر ثابتا .

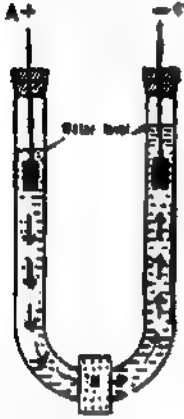


Fig. (10) Electroosmosis

وفي الالكتروأسموزيز يتحرك السائل خلال غشاء مسامي ثابت (membrane) مثل الورق ولكن تحت تأثير مجال كهربى ، كما هو موضح بالشكل (10) حيث تزود الانبوبة بحاجز مسامي (M) مثل الصوف ، أو حاجز مسامي من الطمي ، وعندما يمرر تيار كهربى عند القطبين C, A يلاحظ حركة الوسط الناشر ناحية أي من القطبين ، وقد أوضحت الدراسات النظرية والمعملية هذه العلاقة التالية :

$$V = \frac{q\zeta DE/L}{4\pi\eta}$$

حيث (V) كمية السائل الذى انتقل (q) مساحة الحاجز المسامي ، ζ - جهد زيتا عند سطح التلامس الحاجز المسامي والسائل وما بقية الرموز فهي معلومة ، وتستخدم هذه الظاهرة تكنولوجيا في إزالة الماء من الطمي وفي تجفيف عجينة الاصباغ .

ج - جهد التدفق Streaming potential : إذا وصل القطبان بالشكل

السابق (10) بجلفانومتر بدلا من التيار الكهربى ، عدم مرور تيار خلال الاقطاب وإذا دفعنا الماء بتأثير قوة ضاغطة لكي يسري خلال الانبوبة - فإن الجلفانومتر سوف يتحرك دلالة علي حدوث فرق في الجهد ، وقد أثبتت القياسات الدقيقة ان الجهد الناشئ يتناسب مع الضغط ، وكذلك مع جهد زيتا الناشئ عند السطح الفاصل بين الحاجز الصلب والسائل ويعرف الجهد الناشئ بجهد التدفق .

د - جهد الترسيب Sedimentation potential : إذا دفعت الجسيمات

للحركة في سائل ساكن (مثلا بتأثير الجاذبية الأرضية) فإن جهدا سوف ينشأ يعرف

Electro Osmosis

ب - ظاهرة الالكتروأسموزيز

في هذه الظاهرة حيث يتحرك السائل والوسط الناشر خلال حاجز مسامي في حين يبقى الغروي دون أن ينتقل من نراع الي آخر . أي أنه في عملية الالكتروأسموزيز يحدث العكس عما يحدث في ظاهرة الالكتروفوريز الذي فيه تتحرك الجسيمات ، في حين يبقى الوسط الناشر ثابتا .

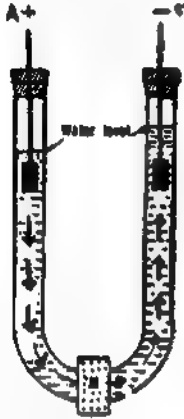


Fig. (10) Electroosmosis

وفي الالكتروأسموزيز يتحرك السائل خلال غشاء مسامي ثابت (membrane) مثل الورق ولكن تحت تأثير مجال كهربى ، كما هو موضح بالشكل (10) حيث تزود الانبوبة بحاجز مسامي (M) مثل الصوف ، أو حاجز مسامي من الطمي ، وعندما يمرر تيار كهربى عند القطبين C, A يلاحظ حركة الوسط الناشر ناحية أي من القطبين ، وقد أوضحت الدراسات النظرية والمعملية هذه العلاقة التالية :

$$V = \frac{q\zeta DE/L}{4\pi\eta}$$

حيث (V) كمية السائل الذى انتقل (q) مساحة الحاجز المسامي ، ζ - جهد زيتا عند سطح التلامس الحاجز المسامي والسائل وما بقية الرموز فهي معلومة ، وتستخدم هذه الظاهرة تكنولوجيا في إزالة الماء من الطمي وفي تجفيف عجينة الاصباغ .

ج - جهد التدفق Streaming potential : اذا وصل القطبان بالشكل السابق (10) بجلفانومتر بدلا من التيار الكهربى ، عدم مرور تيار خلال الاقطاب واذا دفننا الماء بتأثير قوة ضاغطة لكي يسري خلال الانبوبة - فان الجلفانومتر سوف يتحرك دلالة علي حدوث فرق في الجهد ، وقد أثبتت القياسات الدقيقة ان الجهد الناشئ يتناسب مع الضغط ، وكذلك مع جهد زيتا الناشئ عند السطح الفاصل بين الحاجز الصلب والسائل ويعرف الجهد الناشئ بجهد التدفق .

د - جهد الترسيب Sedimentation potential : اذا دفعت الجسيمات للحركة في سائل ساكن (مثلا بتأثير الجاذبية الأرضية) فان جهدا سوف ينشأ يعرف

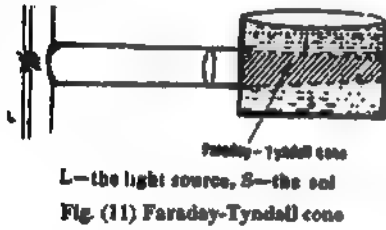
بجهد الترسيب ، وكذلك يعرف بتأثير دورن (Dorn effect) ، كما يعتبر بجهد الترسيب عكس ظاهرة الالكتروفوريز .

Optical properties

2 - الخواص الضوئية

أهم الخواص الضوئية للغروانيات هي :

أ - تأثير تيندال (Tyndall effect) عندما يدخل شعاع من الضوء في حجرة مظلمة خلال ثقب صغير ، يلاحظ حدوث انكسارات او تشتتات للضوء بواسطة جسيمات الغبار المعلقة في هواء الغرفة . كما يلاحظ نفس هذه الظاهرة عندما تعرض ماكينة عرض سينمائي فإننا نلاحظ انكسار الضوء المار نتيجة دخان التبغ وبالمثل عندما يمر شعاع ضوئي خلال محلول غروي فإنه يبدو عكرا نتيجة تشتت الضوء الساقط على الجسيمات الموجودة فيه ، وبإختصار فإن التشتت هو عبارة عن تهديد للضوء بعيدا عن مساره الضوئي العادي ، وإذا كانت تبدو هذه الجسيمات في



حجم الجسم الغروي فإننا لا نلاحظ تلك الجسيمات نفسها ولكن نرى فقط تشتت الضوء في جميع الاتجاهات وتعرف هذه الظاهرة بتأثير تيندال . ويعرف مسار الضوء ، شكل (11) خلال الصول الذي أمكن رؤيته نتيجة لتشتت الضوء بشعاع تيندال

Tyndall beam او قمع فاراداي تيندال Faraday Tyndall cone ويعتمد تشتت الضوء - إلى حد كبير على ثلاثة عوامل مقلوب الطول الموجي للضوء الساقط مرفوع للقوة الرابعة ($1/\lambda^4$) ، الفرق في معامل الانكسار بين الجسيمات ، والوسط المحيط وحجم الجسيمات وترتيبها في الفراغ .

ب - ذيل المذنب : (Tail of Comet) عندما يطير مذنب بسرعة عالية جدا ، فإنه يترك خلفه بعض الجسيمات الصلبة (هذه الجسيمات ناتجة عن تكسير بعض المواد الصلبة من الجسم نتيجة احتكاكه بالفراغ) التي تطفو في الهواء وينتج عنها ما يعرف بقمع تيندال ويكون على هيئة ذيل . كما نلاحظ مثل هذا في دخان الطائرات التي تطير فوق ارتفاع عال جدا .

ج - لون السماء : (Colour of Sky) ان الجسيمات ذات الحجم الاصغر من الحجم الغروي مثل الجزيئات تقوم أيضا بتشتت الضوء . ولكن لا تبدو تلك الظاهرة ملحوظة بالنسبة للعين عند مرور الضوء خلال طبقة سمكية بدرجة كافية من الجزيئات . فعنلا تبدو السماء زرقاء اللون ، وتمزي هذه الزرقة ، واحمرار قرص الشمس عند الشروق الي الحقيقة التالية ، حيث ان الجسيمات الصغيرة ، بما فيها الاكسوجين ، النيتروجين ، تشتت الاطوال الموجية القصيرة (الأزرق - 4000 A) وبفعالية اكثر من الاطوال الموجية الطول (الاحمر 7500 A) ولهذا السبب يستخدم الضوء الأحمر في مؤخرة السيارات ، الابراج العالية (للطائرات) أو على صاري البواخر والسفن في عرض البحار والمحيطات حيث يمكن رؤيته من مسافات بعيدة ، وإذا لم يكن هناك تشتت للضوء ، فإن الضوء سوف يصل إلينا مباشرة عن طريق الانبعاث فقط من الشمس او عن طريق الانعكاس من علي السطوح الاخرى التي يسقط عليها - وحينئذ سوف تبدو السماء سوداء معتمة بالنهار مثلما تبدو في الليل ، وتظهر الشمس كبقعة كبيرة مضيئة براقا أثناء النهار .

وإذا لم يكن هناك تشتت فمال للاشعاعات ذات الطول الموجي الاقصر (U.V الاشعة الكونية) لما بقيت الزداعات، وتلفت، وأنواع الحياة البيولوجية علي سطح الأرض. ويعتبر تشتت الضوء - خاصة هامة جدا - ووسيلة هامة جدا في دراسات الفروانيات والبلمرات.

3 - الحركة البروانية : Brownian Movement

لاحظ براون (1827) من خلال الميكروسكوب أن حبوب اللقاح وبعض الجسيمات الميكروسكوبية المعلقة في الماء لها حركة عشوائية ، غير متوافقة وعند ملاحظة حبة لقاح واحدة ، وجد أنها تتحرك في مجموعة مستمرة من الحركات القصيرة في مسافات قصيرة كما هو موضح بالشكل (12) وسميت فيها بعد بالحركة البروانية نسبة لذلك العالم . واستنتج براون فيما بعد أن حركة الجسيمات المعلقة لا تعتمد علي تيار السائل ، أو الغاز، كما أنها لا تعتمد على جذب او تنافر متبادل ، ولا تعتمد على التبخير التدريجي للسائل ، ولا علي فعل الجاذبية الارضية ، ولكنها خاصة تتميز بها هذه الجسيمات .

وقد فسر واينر (1863) Wiener تلك الخاصة او الظاهرة بأن الحركة تنتج عن تصادمات غير منتظمة بين جسيمات الغروي المعلقة ، وجزيئات السائل الموجودة فيه (مثلها مثل حركة جزيئات الحالة الغازية التي توجد في حركة مستمرة ، وتسير في خطوط مستقيمة حتي تصطدم مع جزيئ آخر . والطاقة الحركية لجزيئ ذات قيمة متوسطة وهي

دالة لكتلة الجسم ، وسرعته عند درجة حرارة معينة . وإن ضربات الجسيمات الغروية مع جزيئات الوسط ، ينتج عنها اكتسابها نفس الطاقة الحركية للجزيئات التي اصطدمت بها ، كلما ارتفعت درجة الحرارة وكلما أصبح التحرك أكثر سرعة . فلو أن جسيمات الغروي في مدي الحجم الكبير (نصف القطر أكثر من 5 \AA) فإنه يتلقى عديدا من الضربات ممكن أن تكون الاف او ملايين من جميع الاتجاهات . ونتيجة لهذه الضربات الصادرة من جميع الاتجاهات ، فإننا نلاحظ أن الجسم الغروي صغيرا جدا بالقدر الكافي ، حيث يتلقى صدمة من جهة أكثر من الجهة الاخرى ، فإننا نلاحظ أن الجسم الغروي سوف يتحرك بعد الاصطدام في اتجاه عكس الاصطدام الاكبر .

وبذلك ينتج تغير في اتجاه سير الجسم عندما تكون الضربات علي أحد الجوانب اكبر من الضربات علي الجانب الآخر له . وبذلك نلاحظ الحركة غير منتظمة للجسيم في الوسط الناصر ويمكن رؤيتها بواسطة الميكروسكوب الفوقي . وتلك الحركة البروانية للجسيمات العالقة هامة جدا في حفظ الجسيمات معلقة لفترة طويلة من الزمن بدلا من ترسيبها بفعل الجاذبية الأرضية (حيث يميز أيضا علي وجود شحنة من نوع واحد علي سطح الجسيمات الغروية) بفعل التنافر الموجود ، وبذلك فان هذه الظاهرة لها مدلول علمي في استمرارية التشتت الغروي .

4 - الغرويات الواقية : Protective colloids

يمكن التوصيل الي ثبات الصول الليوفوبي بإضافة مادة ليوفيلية بكميات زائدة ويعرف الصول الليوفيلي في هذه الحالة بالغروي الواقى . فبإضافة كمية صغير من الالبومين يؤدي الي زيادة حساسية صول هيدروكسيد الحديدك ، بينما تؤدي كميات أكبر الي وقايتها من التجلط بواسطة الكتروليتات . وتؤدي الغرويات الواقية دورا هاما بالنسبة لكثير من الأنظمة البيولوجية من التحفيزات البيولوجية ، المنتجات الصيدلية : فالارجيرول Argyrol وهو عبارة عن غروي الفضة ، وصول أكسيد الفضة ، له تأثير قوي مضاد للبكتريا ، ويجري تثبيت الغروي المنتشر بواسطة بعض الغرويات الواقية .

ويمكن التعبير عن قابلية المواد الهيدروفيلية المختلفة للوقاية بما يعرف بالعدد الذهبي (gold number) وهو عبارة عن عدد المليجرامات من مادة هيدروفيلية جافة ، التي تكفي بقدر الامكان لمنع تحول اللون من أحمر الي أزرق بالنسبة لصول من الذهب

حجمه 10 مل عند إضافة 1 مل من محلول 10% كلوريد الصوديوم إليه ، وان تحول اللون في لون صول الذهب فإنه يدل علي حدوث تجمع جزئى . ويعتبر الجيلاتين من أكثر العوامل الواقية شيوعا بالنسبة للغرويات اللبوفوية ، مع ذلك توجد بعض البوليمرات المصنعة التي تقوم بالمهمة مثل متعدد الفايثيل بيروليدون (PVP) . وبالنسبة لميكانيكية عملية الوقاية - تعتبر المواد الهيدروفيلية من المواد التي تغلف (تحوط) علي جسيمات الغروي الهيدروفوبي . كما لا توجد مادة واحدة هيدروفيلية تقوم بحماية جميع الغرويات الهيدروفوبية .

5 - اللون : Colour

يعتمد لون المحاليل الغروية علي حجم الجسيمات الغروية وشكلها وطول موجة الضوء الذي يقوم بتشتيته ، فمثلا يهدي صول الفضة ألوانا تختلف باختلاف حجم الجسيم

6 - عملية الترشيح Filterability

نلاحظ إزالة السواد العالقة ذات الحجم الكبير خلال عملية الترشيح ، ولكن بالنسبة للجزيئات الغروية لا يحدث مثل هذه الإزالة . لذلك فإنه يلزم تصميم مرشحات ذات فتحات دقيقة ذات تصميم خاص وتسمى بالمرشحات الفوقية (ultrafiltration) . ومثل هذه المرشحات يمكن تصميمها من الفخار (البروسلين) المجزئة تجزيئا دقيقا . ومثل هذه العمليات من عمليات الترشيح تعرف بالترشيحات العالقة (الفوقية) .

7 - عملية الانتشار Diffusibility

المواد الغروانية لها حجم كبير مقارنة بجزيئات المذاب العادي (normal solute) ولهذا فإننا نجد هذه المواد الغروية قليلة الانتشار علي العكس من المذاب الحقيقي (True solute) .

8 - الضغط الاسموزي Osmotic pressure

يمكن تعيين الضغط الاسموزي للمحلول المخفف من معادلة فانت هوف بواسطة هذه العلاقة $\pi = \frac{RTC}{M}$. حيث ان π , R, T, C, M - الضغط الاسموزي ، ثابت العام

للغازات ، درجة الحرارة المطلقة ، التركيز والوزن الجزيئي للمذاب علي الترتيب إذا فان الضغط الاسموزي يتناسب تناسبا عكسيا مع الوزن الجزيئي للمذاب عند ثبوت التركيز ودرجة الحرارة . مثال ، عند إذابة كميات متساوية من اليوريا والالبومين في حجم متساوي من الماء ، وتم تعيين الضغط الاسموزي لهما عند نفس الدرجة من الحرارة ، فإن الضغط الاسموزي (π) نلاحظ اعتماده علي الوزن الجزيئي الكبير . لذا نجد أن المادة ذات الوزن الجزيئي الكبير فإن الضغط الاسموزي لها يصبح صغير . لذا فإن اليوريا يكون لها ضغط اسموزي أعلي من الالبومين . وبالتالي فإن الضغط الاسموزي للمواد الغروية صغير جدا . ولذلك يلزم تصنع اجهزة ذات كفاءة عالية من قياسات الضغط الاسموزي .

9 - تأثير درجات الحرارة علي الغرويات

Effect of temperature Changes on Colloids

تتحول جزيئات المادة الغروية الي كتل في البيض بواسطة سلقه او غليانه (يحدث تجلط). كما يؤدي تسخين او تخمير اللبن الي تجلط الزبد فيه . بتبريد او بتعريض ضوء الشمس يساعدنا أيضا في تجمع الجيلي . ولذا نجد أن تغير درجات الحرارة علي المواد الغروية يؤدي الي تجلطها . ومثلا ، يقع الدم يمكن إزالتها بسرعة من علي القماش بالماء البارد إذا تم غمسها في الحال وإزالة المواد البروتينية . ولكن بالماء الساخن لدرجة الغليان يؤدي الي تجلط المواد البروتينية الملتصقة بالوساخة وبالتالي عملية التنظيف تصبح شاقة .

10 - ثبات الغرويات

Stability of colloids

يعتمد ثبات المواد الغروية علي أمور منها ، الشحنة ، الحركة البروانية ، التجمع المائي . فمن دراستنا السابقة ومناقشة أصل الشحنات ، وعلي أي حالة فإن جزيئات الغروي تحدث تجمع لجميع للسائل (جزيئات) حولها حيث تكون غلاف محيط حول الجزيئ الغروي . وهذا المحيط وهذا الغلاف يحول من تجمع الغروي (aggregation) . لذا فإن جزيئات الماء القطبية لها ميل تجاه المجموعة الهيدروكسيلية في كل من النشا والجليكوجين . ولكن ليس لها هذا الميل نحو المواد الغير قطبية مثل الذهب أو مجموعة الميثيل (CH_3^-) . هذا الميل نتيجة لهدف تبادل التشبع لقوي التكافؤ الغير متزن حول الذرات ، بينما الحركة البروانية تضاد قوي الجاذبية علي جزيئات الغروي وتكون هي إذا المسؤولية جزئيا لثبات أنظمة الغرويات .

المستحلبات والاستحلاب :

المستحلب عبارة عن انتشار سائل في آخر لا يمتزج معه وتعرف العملية الناتجة بالاستحلاب وهناك نوعان من المستحلبات (i) زيت في ماء (o/w) و (ii) ماء في زيت (w/o) . حيث تقوم المستحلبات من النوع (o/w) بتوصيل التيار الكهربائي ، في حيث النوع الآخر لا يقوم بتوصيل التيار الكهربائي (w/o) . ويمكن للنوع الأول تخفيفه بالماء ويلون بأصباغ قابلة للذوبان في الماء . أما الثانية فيخفف بالزيت ، وتلون بألوان محبة للزيت فقط . ويعتبر زيت كبد الحوت مثالا لمستحلب زيت /ماء ، أما الشحومات عبارة عن مستحلب ماء/ زيت . (زيت المحرك) .

تحضير المستحلبات ، أو عامل الاستحلاب :

ان أبسط الطرق لتحضير مستحلب هي رج سائلين عديمي الامتزاج بعضهما ، فعند رج زيت أو بنزين مع الماء ، فان السائل الزيتي سوف ينتشر علي هيئة قطرات صغيرة معتمدة علي شدة الرج . ولكن هذا المستحلب ثابتا . إذ أن هذه القطرات الصغيرة سوف تتجمع بسرعة ثابتة مكونة سطحا رقيقا متملا علي سطح الماء مكونا طبقتين . ولكي يمكن تحضير مستحلب ثابت ، فانه يجب إضافة مادة ثالثة وهي ما تعرف بعامل الاستحلاب . وعامل الاستحلاب له دور فعال حيث يقلل من التوتر السطحي بين الجسمين الغروي المنتشر وبين الوسط الناشر مما يمنع تجلط الجسيمات الغروية (القطرات الصغيرة) والأمثلة علي ذلك لعوامل الاستحلاب هي إضافة الصابون ، المنظفات الصناعية ، الفراء ، الصمغ وكثير من الصولات الهيدروفيلية .

تركيب الجسيمات المستحلبة : The structure of emulsion particles

أي مستحلب ثابت عبارة عن نظام ثلاثي الكون ويشتمل على سائلين عديمي الامتزاج . وعامل الاستحلاب . وهو عادة يضاف بنسبة صغيرة جدا يحث نسبة إضافته من 2% - 0.5% . وسوف ننظر الآن ماذا يحدث عندما يكون الزيت مستحلبات مع الماء بواسطة عامل الاستحلاب مثل الصابون ، أو مادة تكون لليبوفيلية جزئيا ، وقطبية جزئيا . فالأجزاء الليبوفيلية (الاطراف الهيدروكربونية) في جزيئات الصابون ، سوف تكون منجذبة بواسطة الزيت ، وحينئذ سوف تكون منغمسة في القطرات الزيتية ، ولكن

تكون الرؤوس القطبية موجهة داخل الماء كما هو موضح بالشكل (13) ونتيجة لذلك سوف تكون قطرات متنوعة من التجمع عن طريق طبقة واقية من عامل الاستحلاب وإذا

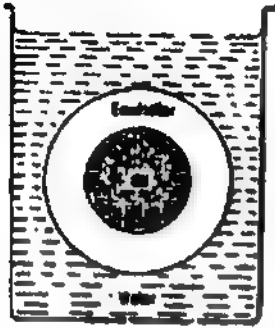


Fig. (13): Oil in water emulsion

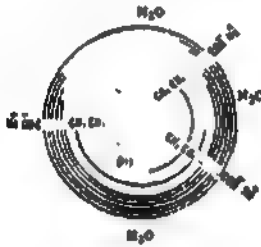


Fig. (14) Oil droplet in an emulsion protected by a layer of soap molecules.

لم تتم إضافة عامل الاستحلاب الذي يعمل كمثبت للنظام فإن القطرات سوف تتجمع في الحالة نظرا لقابلية النظام لتقليل طاقته السطحية الحرة (Free surface energy) وبذلك فإن قسوي الالتصاق المؤثر بين جزيئات الزيت أو الماء سوف تتسبب في أن ينفصل كل من هما علي هيئة طبقة منفصلة والطبقات التي يكون سطحها مغطي بجزيئات الصابون تكون مشحونة بشحنات كهربية قبل التجمع ويكون المستحلب ثابتا ويعتمد ثبات المستحلب أساسا علي ثبات الطبقة الواقية وتماسكها ، وعلي الشحنة الكهربائية علي القطرات أو الطبقة الواقية ، ولزوجة الوسط الناشر والفرق في الكثافة بين السائلين شكل (14).

أهمية كيمياء الغرويات: Importance of Colloidal Chemistry

سوف نلقي الضوء باختصار علي بعض مجالات تطبيقات الكيمياء الغروية . تعتبر جميع مجالات الكيمياء مرتبطة بالكيمياء الغروية بطريقة أو بأخرى ، إذ أن جميع الأنسجة الحية تكون غروية بطبيعتها وبالتالي فإن جميع التفاعلات الكيميائية المعقدة اللازمة لضرورة الحياة ، يمكن تفسيرها عن طريق الكيمياء الغروية ، عمليات الامتزاز ، الداياليز ، التجمع ، جميعها هام وتستخدم في الكيمياء لتحضيره ، في الكيمياء التحليلية، كيمياء التربة وفي تحضير مستحضرات الخاليط الصيدلانية مثل المستحلبات .

وفي الصناعة يعتبر علم الغرويات ذو أهمية كبيرة في تحضير البويات ، البلاستيك ،
الانسجة ، الاوراق الفوتوغرافية ، الافلام ، النشا ، الغراء ، الحبر ، الأسمت ،
السيراميك ، المطاط ، الجلود ، زيت التشحيم ، الصابون ، المنظفات الصناعية ،
البيدات الحضرية ، الجيل ، الزيت ، الجبن ، المواد اللاصقة ، وعدد كبير من المنتجات
الاخرى ، وهناك بعض العمليات الاخرى الهامة مثل الصباغة ، إزالة اللون ، الدباغة ،
فصل الخاسات وعمليات تعادل الشحنات الكهربائية التي تحملها الاجسام الغروية
وترسيبها تطبيقات هامة في الطبيعة مثل تكوين الدلتا ، وأيضاً تنقية المياه ، معالجة مياه
الصرف الصحي ، في الصناعات الكيميائية .

تكوين الدلتا : Formation of Delta

يترسب الطمي او الطين الموجود في الانهار عند مصباتها ليس فقط لأن مياه الأنهار
تكون بطيئة عند المصب ، وحيث أيضاً أن الجسيمات (الطمي) حركتها مستمرة وعشوائية
ولكن لان الجسيمات ذات الحجم الغروي يحدث لها تجمع وذلك بتأثير الاملاح الموجودة
في البحار عند المصب ، حيث ان الايونات الموجودة في مياه البحار سوف تعادل الشحنات
الموجودة علي الجسيمات الغروية (الطين) . ويحدث الترسب عند المصب .

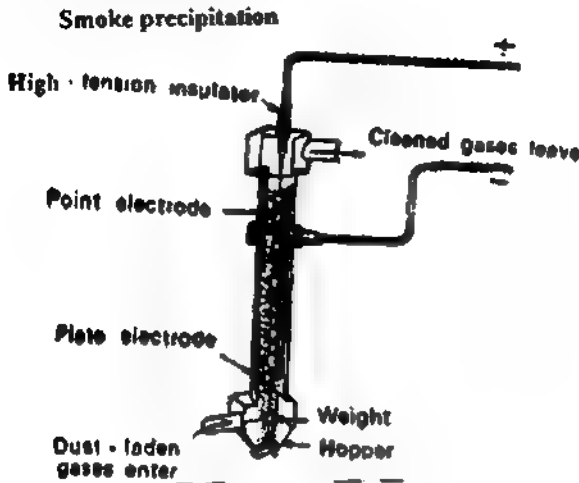
2 - تنقية المياه Purification of Water

تكون البكتريا وجسيمات الطمي معلقة في مياه الانهار ، وعند إذابة الشبه في الماء
سوف تترسب الشوائب نتيجة لتجلطها ، وان الشبه تحدث أيونات الالومنيوم Al^{+++}
بتفككها في الماء التي تعادل الشحنات السالبة علي جسيمات الصول التي تتجلط وتترسب
في القاع ويحدث ترويق للمياه التي تصبح نقية بعد ترشيحها .

3 - إزالة الرواسب في مياه الصرف الصحي Sewage Disposal Clearance

تكون الجسيمات القذرة الغير مرغوب فيها مشحونة ، ويمكن التخلص منها عن
طريق عملية مماثلة للالكترافوريز Cataphoresis حيث تنجذب هذه الجسيمات حاملة
الشحنة نحو الاقطاب المخالفة لها في الشحنة ، وعندها تفقد شحنتها وتترسب ، ويمكن
استعمال المواد المترسبة كسماد .

Smoke precipitation



4 - ترسيب الكربون :

إختراع كوتريل
جهاز سمي باسمه لفصل
الدخان المتصاعد من
الداخن وهو غالبا
جزيئات كربون وتتم
عملية الترسيب بامرار
الدخان بين قرصين
معدنيين بينهما فرق جهد
عالي في الجهد ، يك تفقد
الشحنات علي القرصين
ويحدث ترسيب للكربون
شكل (15) .

Curd formation

5 - تخثر اللبن :

تكون غالبا (حمض اللاكتيك) من اللبن ، عندما يروب (يصبح حمضيا) هذا
الحامض يحول الكازين الغروي (مادة التجبن) في اللبن الي جبن .

Blood

6 - الدم :

حيث ان الدم يحتوي علي بروتينات (ألبومين ، جلوبيولين ، فيبرينوجين) حيث
يحدث لها تجمع بواسطة أيونات الالومونيوم او الحديدك ، وهذا ما يفسر عملية توقف
النزيف باستعمال الشبه .

Detergent action of soap

7 - الفعل التنظيفي للصابون :

من المعروف أن القذارة عبارة عن خليط من مواد دهنية وجسيمات صلبة تترسب علي
الاقمشة ، ويتلخص الفعل التنظيفي للصابون في إزالة القاذورات طبقا للمعادلة التالية :



ويعني التعبير أن القاذورات التي تلتصق بسطح القماش سوف يحل محلها الصابون ، والذي بدوره يمكن إزالته بسهولة بواسطة الماء من على سطح القماش ، وسوف تكون القاذورات ممسوكة بواسطة الصابون أو الرغاوي بقوة ، حيث لا يحدث لها عملية ترسيب مرة أخرى على القماش ، ويتضح التأثير التنظيفي للصابون في الشكل رقم (16)

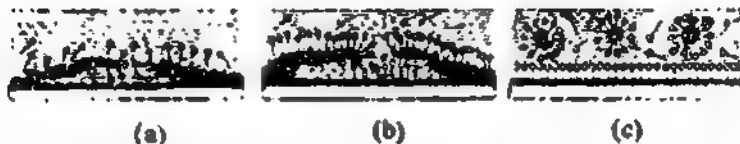


Fig (16) Removal of greasy dirt by soap and mechanical action

ويتلخص عمل الصابون كمنظف كما هو متبع في الخطوات التالية :

أ - عند إضافة الصابون للماء فإن الأطراف الهيدروفوبية لجزيئات الصابون (المحبة للماء) سوف تنجذب نحو السطح الفاصل بين الماء والقاذورات - (الوساخة) ، وشدة التصاقه بالقاذورات أكبر من شدة التصاقه بالقماش شكل (16-a) .

ب - يحدث ترسيب للأطراف الهيدروفوبية لجزيئات الصابون على كل من سطح الوساخة و سطح القماش ، ويمكن حينئذ فصل القاذورات بالوسائل الميكانيكية شكل (16-b) .

ج - تصبح القاذورات معلقة في المحلول لأن جزيئات الصابون تكون طبقة على السطح النظيف ، كما أن جزيئات الصابون سوف تحيط بجسيمات القاذورات .
والأمثلة كثيرة على تطبيقات الغرويات منها : تعتمد خصوبة التربة على وجود مواد عالقة غروية ، حيث أن المواد العضوية أو الأسمدة تعتبر مواد مهمة لتقليل حجم حبيبات الطين أو تحدث تهوية للأرض وبالتالي يسهل على النبات التنفس داخل التربة . أيضا تكوين المطر في الجو ، كذلك الأفلام الفوتوغرافية وتلوينها Photographic plates وهي عبارة عن محلول من بروميد البوتاسيوم والجيلاتين يخلط بمحلول نترات الفضة ويتكون معلق من بروميد الفضة عديم الذوبان والمحاط بطبقة من الجيلاتين على سطح الفيلم .

أسئلة علي الغروانيات

- 1 - ماهي النقاط المختلفة المهمة بين المحلول الحقيقي ، المحلول الغروي والحبيبات المعلقة ؟ . أوصف الصفات المهمة للمحلول الغروي .
- 2 - اكتب عن الطرق المستخدمة لتحضير المحلول الغروي ثم اذكر بعض التطبيقات المهمة للغروانيات في الحياة اليومية .
- 3 - كيف يمكن تنقية الغروانيات ؟
- 4 - اكتب نبذة مختصر عن اصل الشحنات علي الاجسام الغراونية ، ثم بين الاستزاز المفضل للمستخدم الغروي .
- 5 - ماهي خواص المحاليل الغراونية ؟ . ثم اكتب بالتفصيل عن ظاهرة
 - أ - تأثير تيندال
 - ب - الحركة البروانية
- 6 - كيف يمكن تحضير المستحلبات وماهو تركيبه ؟
- 7 - اذكر أهمية الغروانيات ثم اشرح كلا من :
 - أ - تكون الدلتا
 - ب - تنقية المياه
 - ج - تخثر اللبن
 - د - الدم
- 8 - ماهي حقيقة الفعل التنظفي للصابون ؟
- 9 - ماهو الفرق بين الغروانيات الليفوبية والليفيلية ؟

المَبْلَغُ الْخَامِسُ عَشَرُ

العامل الحفاز

Catalysis

مفهوم عامل الحفز

تحقق العالم بيرزيليوس 1836 - (1836) - Berzelius من وجود مواد لها تأثير على معدل التفاعل أى أنها تزيد المعدل بدون استهلاك تلك المواد فى التفاعل. وأعتقد أن عمل هذه المواد بأنها تحرر الأربعة الموجودة فى الجزيئات بحيث تصبح الذرات فى حرية تامة للمواد المتفاعلة. ولذا عرف معنى كلمة حفز. Catalysis وهى إغريقية بمعنى (محرر) Lein = to Loosen و (تمام) Kata = wholly.

وعبوما ليس هناك من شك أن العامل الحفاز يجعل التفاعل كما كان معتقدا أولا من بيرزيليوس. ولكن عرفت حالات عديدة الآن بأن الحفاز له أيضا تأثير مضاد على معدل التفاعل.

إذا العامل الحفاز فى هذه الأيام يعرف بأنه المادة التى تؤثر على معدل التفاعل وكيميائيا يبقى كما هو لا يتغير عند نهاية التفاعل. ومن المعلومات السابقة يمكن القول بأن العامل الحفاز بأنه يزيد أو يقلل من معدل التفاعل. وبالتالي فإن المادة التى تزيد من معدل التفاعل تعرف بالعامل الحفاز الموجب، والعكس بالنسبة للمادة التى تقلل أو تخفف من معدل التفاعل فإنها تعرف بالعامل الحفاز السالب. والآن نحن بصدد دراسة العامل الحفاز الموجب. وهو الشائع.

أنواع الحفز:

- 1- عوامل حفازة متجانسة. 2- عوامل حفازة غير متجانسة.
- كما يوجد نوع آخر من العوامل الحفازة تعرف بإنزيم الحفز وهو موجود ومهم جدا فى الكيمياء الحيوية (البيولوجية).

أولا: الحفز المتجانس: 1 - Homogeneous catalysis

فى العمليات الحفزية المتجانسة وهذا يعنى أن الحفاز فى الوسط المتفاعل موزع نفسه فى المحلول وليس منفصل عنه. هذا النوع من العوامل الحفازة فى الغازات والسوائل.

1 - أمثلة على العوامل الحفازة المتجانسة في الوسط الغازي:

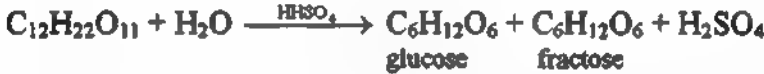
أ - أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت في وجود أكسيد النيتروجين (NO) كعامل حفاز.

ب - تكسير الأسيتالدهيد (CH_3CHO) في وجود اليود (I_2) كعامل حفاز.

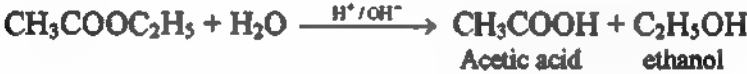


2- أمثلة على العامل الحفاز في المحاليل. يوجد عديد من التفاعلات يمكن حفزها بواسطة (H^+) - حامضي، (OH^-) - قاعدي.

أ- تحليل سكر القصب بواسطة أيون الأيدروجين، وأيون الهيدروكسيد. وسط حامضي، وسط قاعدي على التوالي. كما في الوسط الحمض المعدني.



ب- كذلك يمكن إجراؤه في وجود الأيدروجين والهيدروكسيد (لتحليل الاستر)



ج- عملية تكسير فوق أكسيد الأيدروجين في وجود أيون اليود (I^-) كعامل حفاز



ثانياً: الحفز الغير متجانس: 2- Heterogeneous catalysis:

في مثل هذه الحالة يكون العامل الحفاز مختلف عن المواد المتفاعلة. هذا النوع المهم هو أن العامل الحفاز في الحالة الصلبة بينما المواد المتفاعلة إما أن تكون غازية أو سائلة. كما أن هذه العملية هي عملية اتصال بين المواد المتفاعلة وسطح العامل الحفاز وهو ما يسمى بالحفز الإتصال. أيضاً يمكن أن يجزأ العامل الحفاز أو على هيئة أقطاب وهذا هو المهم في الصناعة.

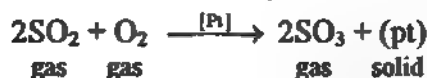
أمثلة على هذا النوع "الغير متجانس":

بعض الأمثلة على هذا النوع من العوامل الحفازة الغير متجانسة مع المواد المتفاعلة في

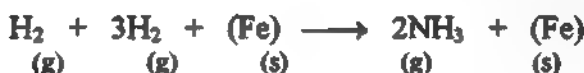
الغاز، السائل أو الصلب يمكن ذكرها:

1- في حالة المواد المتفاعلة الغازية " حفز الأتصال":

أ- اتحاد (SO_2) مع (O) في وجود البلاتين المجزأ أو خامس أكسيد الفاناديوم (V_2O_5). (طريقة الاتصال لحمض الكبريتيك).



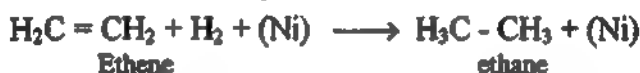
ب- اتحاد النتروجين والهيدروجين لتكوين الأمونيا في وجود الحديد المجزأ. (طريقة هابر لتحضير الأمونيا)



ج- أكسدة النشادر في وجود قضيب بلاتيني. (مرحلة من مراحل تحضير حمض النتريك).



د- هدرجة المركبات المفضوية الغير مشبعة في وجود النيكل المجزأ كحفاز

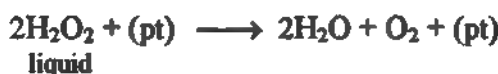


الزيوت النباتية. الإستر الثلاثي الجلوسرين الغير مشبعة العالية الحمض. فعند إمرار الأيدروجين خلال الزيوت النباتية في وجود النيكل كعامل حفاز فإن الرباط الزوجي بين الكربون-كربون للحمض البروتيني يهيدرج لتحصل على مواد صلبة من الدهون (Vanaspatishee). وذلك لحدوث مركب مشبع هيدروجيني.

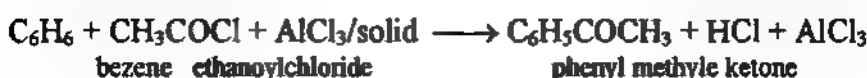
2- عوامل حفازة غير متجانسة مع المواد المتفاعلة السائلة:

2- Heterogeneous catalysis with liquid reactants:

أ- تكسير فوق أكسيد الأيدروجين المائي في وجود ثاني أكسيد النجنيز أو البلاتين في الشكل الغروي



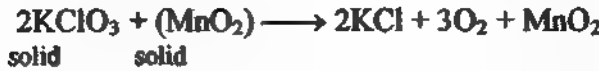
ب- ارتباط أو تفاعل البنزين مع كلوريد الإيثانويل في وجود كلوريد الألومنيوم الجاف كعامل حفاز



3- مواد صلبة متفاعلة مع عوامل حفازة صلبة:

3- Heterogeneous catalysis with solid reactants:

أ- تكسير كلورات البوتاسيوم في وجود ثاني أكسيد المنجنيز كعامل حفاز



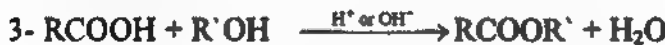
Characteristic of catalytic reactions: خصائص التفاعلات المحفزة:

أيضا توجد أنواع مختلفة للتفاعلات المحفزة. والخصائص الشائعة لكل منها الآتية.

هذه الخصائص ترجع غالبا إلى خصائص العامل الحفاز.

1- يظل العامل المساعد ثابت في الكتلة وفي التركيب له حتى نهاية التفاعل. كما أظهرت التحاليل الكمية والحجمية أن العامل الحفاز لا يتغير في الكتلة أو الكيمياء الفيزيائية. وعلى أي حال في بعض الأحيان يحدث تغير في الشكل الفيزيائي كما في تجربة التكسير الحراري لكلورات البوتاسيوم عند وجود أكسيد المنجنيز كعامل حفاز حبيبي فإنه في نهاية التفاعل يتغير الحبيبات إلى بودرة.

2- يحتاج كمية صغيرة جدا من العامل الحفاز للتفاعل حتى النهاية. ففي بعض الأحيان كمية صغيرة تكون مطلوبة لتقدر كبير من المواد المتفاعلة. فمثلا يؤخذ 1: 100000 من المواد المتفاعلة كما في البلاتين لتكسير فوق أكسيد الأيدروجين، والعكس يمكن أخذ كمية كبيرة من تفاعل آخر كما في تجربة فريدل كرافت لتكسير ميثيل البنزين (الطولوين) في وجود كلوريد الألومنيوم. وربما يؤخذ 30% من المواد المتفاعلة كما في تحلل الأستر أو عملية الأستر.



3- تأثير عامل الحفز أفضل عندما يكون مجزأ تجزيئا دقيقا. لأن عملية التفاعل

غالبا ما تحدث على سطح العامل الحفاز. وبالتالي فإن زيادة مساحة السطح تؤدي إلى زيادة صدمات المواد المتفاعلة بتعرضها للمساحة الفعلية للعامل الحفاز.

4- خصوصية الحفاز: يلاحظ أن كل تفاعل له خصوصية معينة وإجرائه في وجود

عامل حفاز معين. فمثلا التفاعل (1) السابق لا يؤخذ إلا كلوريد الألومونيوم مثل هذا

(15) العامل الحفاز

التفاعل وكذلك (2، 3) مثلاً. وكذلك إذا تغير العامل الحفاز فإن ظروف التفاعل تتغير ويتحول التفاعل إلى غير المطلوب. فمثلاً في الأمثلة الآتية:



ولكن في وجود عامل حفاز آخر



5- لا تبدأ العوامل الحفازة التفاعل: أى أن العامل الحفاز فقط يسرع فى معدل التفاعل. ولكن فى بعض التفاعلات لا يمكن أن يحدث تفاعل فيما بينها (أى المواد المتفاعلة) حتى ولو لأعوام. كما فى الخليط الغازى بين الأيدروجين والأكسوجين عن الظروف العادية من الحرارة ولكن فى وجود قطعة من البلاتين فإن التفاعل يتم ليمطى الماء.



6- العامل الحفاز: ليس له تأثير على موضوع ومكان الاتزان. بالرغم من تغير مدة الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان. فمن الواضح أن العامل الحفاز يزيد (يُجْعَل) من سرعة التفاعل الأمامى والانعكاس بالتساوى لذا فإن نسبة معدل التفاعل ثابتة ولا يتغير فى نفس التفاعل الواحد. كما فى الشكل (1).

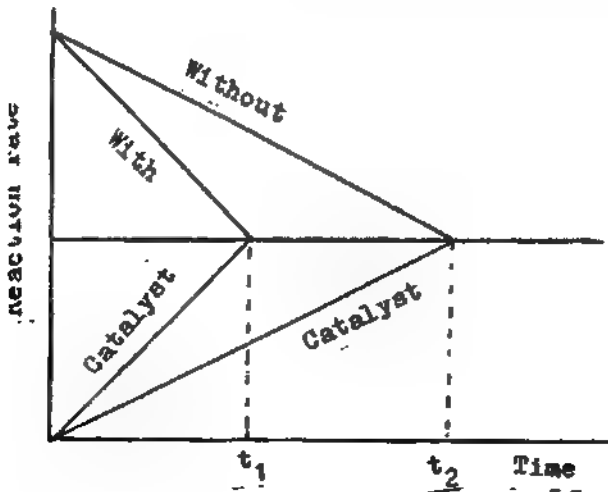


Fig. (1)

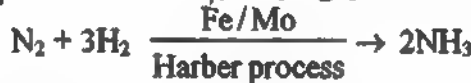
مثال: تجربة هابر لتحضير الأمونيا. يلاحظ أن التفاعل يسير ببطء في عدم وجود العامل الحفاز. ولكن في وجوده فإن التفاعل يسير في الاتجاه اليمين حتى يصل إلى نقطة الاتزان الأولى والزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان أقل.

7- تغير درجات الحرارة تساعد معدل التفاعل الحفزي على التجهيل كما لو كان التفاعل بدون حفز كما لوحظ في تأثير مبدأ لوشاتيليه. ولكن في بعض الأحيان تأثير الحرارة على التفاعل المحفز ربما يكون له تأثير عكسي. كما في المحاليل الغروانية في وجود البلاتين. مما يؤدي الزيادة في ارتفاع درجة الحرارة إلى تجلط المواد المتفاعلة. أي أن التفاعل يسير في بادئ الأمر حتى نقطة معينة من الحرارة ثم يتراجع التفاعل ويتناقص المعدل. وعلى العموم فإن معدل التفاعل له نهاية عظمى عند درجة حرارة معلومة وهذه الدرجة المعلومة من الدراسات التي أجريت على مثل هذه التفاعلات درجة الغليان للمواد المتفاعلة.

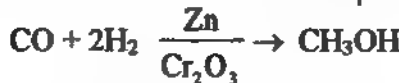
منشط العامل الحفاز Promotor :

يمكن أن تزداد نشاطية العامل الحفاز بإضافة مادة أخرى إلى وسط التفاعل وتعتبر مساعدة: وهذه المادة ليست في طبيعتها حفازة بمعنى لو أخذت بمفردها ليس لها تأثير في التفاعل ولكن يمكن القول يسمى حفاز Feeble catalyst.

إذا المادة المنشطة هي "عبارة عن مادة تزيد من فعالية ونشاطية العامل الحفاز ولكن ليست كالعامل الحفاز" فمثلاً تحضير الأمونيا (هابر) الصناعي عندما يؤخذ الحديد عامل حفاز يضاف مادة أخرى منشطة وهي الموليبيديوم أو أكسيد الموليبيديوم



وفي بعض الأحيان يمكن استخدام خليط من العوامل الحفازة لتعظيم الكفاءة العظمى للعامل الحفاز. كما في تحضير الميثانول من أول أكسيد الكربون والهيدروجين في وجود مخلوط الزنك + أكسيد الكروم كعامل حفاز.



توضيح: Explanation:

نظرية تنشيط العامل الحفاز ليست مفهومة وغير واضحة. ولكنها افتراضات محتملة.

أ- تغير في الفراغ الشبكي: تتغير الفراغات الشبكية للعامل الحفاز، مما يؤدي إلى زيادة الفراغ بين حبيبات العامل الحفاز، وبالتالي فإن ادمصاص مثلاً الرابطة لجزيئات الأيدروجين على سطح العامل الحفاز تضعف وتقلص. وهذا يجعل التفاعل يسير أسرع، كما في الشكل رقم (2) مما يحول جزئ الأيدروجين إلى ذرات نشطة تزيد من سرعة التفاعل شكل (2).

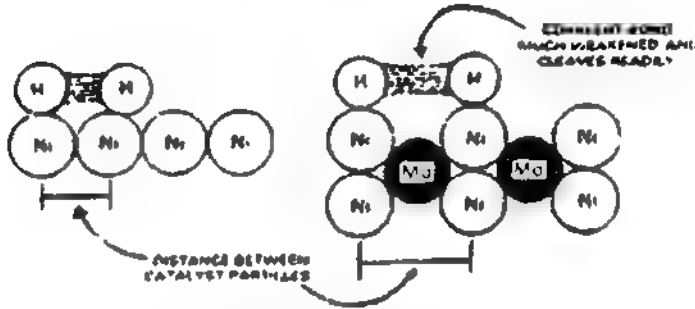


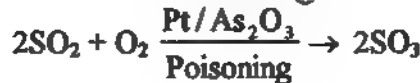
Fig. 2. How the change of crystal lattice spacing of catalyst makes the reaction go faster.

ب- زيادة القمع والتحطيم. يؤدي وجود النشط إلى زيادة القمع والتحطيم على سطح العامل الحفاز مما يساعد على زيادة تركيز المواد المتفاعلة وكذلك في معدل التفاعل. هذه الظاهرة للنشط ما هي إلا الخصائص الشائعة للعامل الحفاز الغير متجانس.

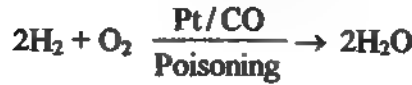
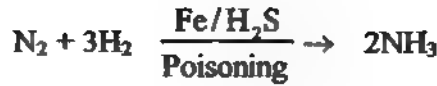
Catalytic poisoning: تسمم العامل الحفاز:

غالباً ما يتأثر العامل الحفاز الغير متجانس ويمنع تأثير ومفعولة كعامل حفاز بوجود كمية صغيرة من الشوائب في المواد المتفاعلة. (المادة التي تحطم نشاطية العامل الحفاز في تعجيل المواد المتفاعلة تسمى بالمسممة).

مثال: العامل المساعد (البلاتين) المستخدم في أكسدة ثاني أكسيد الكبريت يمكن تسمم التفاعل بوجود أكسيد الزرنيخ (As_2O_3).



كما في تحضير الأمونيا ووجود الحديد كعامل حفاز يمكن يتسمم بواسطة كبريتيد الأيدروجين.



Explination:

توضيح:

أ- يلاحظ أن المادة السامة يمكن أن تتمص على سطح العامل الحفز وتعمل على عدم اتصال المواد المتفاعلة على سطح العامل الحفز. أو تقلل من مساحة سطح العامل الحفز التي هي شرط في زيادة معدل التفاعل. كما في الشكل (3).

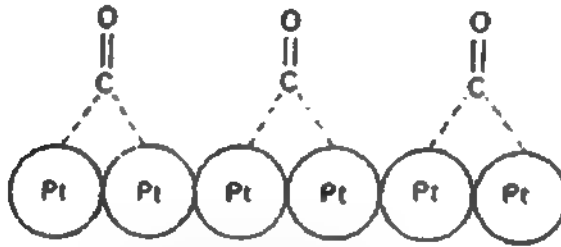


Fig. 3. Poisoning of platinum catalyst by carbon monoxide.

ب- في بعض الأحيان يتفاعل العامل الحفز مع المادة الشائبة مما تفقده فعاليته كما في المعادلة الآتية:



الحفز الذاتي:

عندما يكون أحد المواد الناتجة من التفاعل كعامل حفاز لسريان التفاعل مثل هذه العملية تعرف بالحفز الذاتي. وفي هذه العملية (5) معدل التفاعل الابتدائي يزداد تدريجياً بدءاً من تكوين ناتج التفاعل الحفزي. شكل (4) نلاحظ أن معدل التفاعل يأخذ نهاية عظمى مع اكتمال التفاعل.

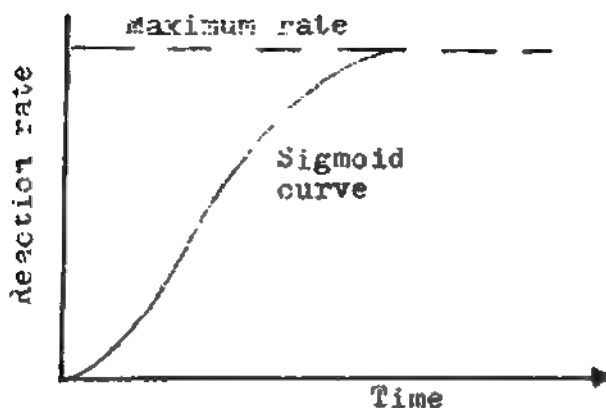
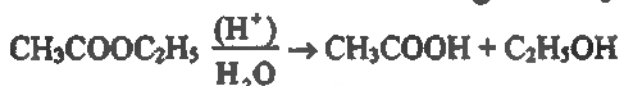


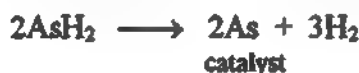
Fig. (4)

مثال: في عملية تحليل خلايا الإيثيل في وسط حمضي (H^+) فإن ناتج التفاعل حمض الخليك والكحول. لذا فإن حمض الخليك يعمل أيضا كعامل حفاز بالإضافة إلى وجود الوسط الحمضي.



2- أكسدة حمض الكساليك بواسطة برمنجنات البوتاسيوم المحمضة. فيكون الناتج أيضا كبريتات المنجنيز التي تعمل أيضا كعامل حفاز.

3- تكسير هيدريد الزرنيخ. الزرنيخ الحر الناتج من تكسير هيدريد الزرنيخ يمكن أن يكون عامل حفاز لتكسير (AsH_3). كما في المعادلة الآتية



الحفاز السالب :

عندما يؤثر العامل الحفاز على معدل التفاعل (يبطئ أو يقلل) التفاعل فإنه في هذه الحالة يعرف الحفاز السالب أو المانع

مثال: أكسدة الكلوروفورم ($CHCl_3$) والمستخدم للحساسية. وعند تعرضه للجو في وجود الهواء فإنه يتحول إلى كربونيل كلوريد وهي مادة سامة



وعند إضافة 2% من الكحول الإيثيلي إلى الكلوروفورم الذى يعمل كمعامل حفاز سالب والذى يعمل على إخماد تكوين كربونيل كلوريد.

2- تكسير فوق أكسيد الأيدروجين



فعند إضافة محلول حمضى أو الجليسرول فإنه يمنع عملية التكسير.

3- مانع التخبيط فى السيارات (رابع إيثايل الرصاص). فعند إضافة رابع إيثايل الرصاص $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ إلى البترول (الوقود) فإنه يمنع سرعة أو فرقة الاحتراق للوقود وهو دلالة على التخبيط فى الموتور.

Explination:

توضيح:

1- ميكانيكية العامل الحفاز السلبى مختلف باختلاف التفاعلات. نفترض أن عملية تكسير فوق أكسيد الأيدروجين بواسطة تحلل بعض قطع من الزجاج (الإناء) الحاوى له. فعند إضافة محلول حمضى فإنه يكسر التركيب المتحلل من الزجاج القلوى وبالتالى يمنع عملية تكسير فوق أكسيد الأيدروجين.

2- بواسطة تكسير سلسلة التفاعل. فى بعض الحالات. كان من المعتقد العوامل الحفازة السلبية تعمل بتكسير سلسلة التفاعلات.

مثال: فى عملية اتحاد الأيدروجين والكلور (تفاعل سلسلة) حيث يقف التفاعل السلسلة له بواسطة ثلاثى كلوريد النروجين NCl_3 .



(NCl_3) تكسر سلسلة التفاعل بامتصاص خطوه التتابع، وبالتالى يقف التفاعل.

الطاقة النشطة والعامل الحفاز: Activation energy and catalysis

طبقا لنظرية الصدمات، يحدث التفاعل بواسطة الصدمات للمواد المتفاعلة (الجزيئات أو الأيون). فعند درجة الحرارة (حرارة الغرفة) فإن الجزيئات لا تملك كمية من الطاقة وعملية الصدمات ليست مؤثرة فى التفاعل. وعندما نحدث ارتفاع فى درجة الحرارة فإن الطاقة الكينائية (الحركية) للجزيئات تزداد ومع ذلك فإن عملية حدوث

تفاعل لا تتم حتى الوصول إلى كمية من الطاقة لازمة لعملية التفاعل. وبالتالي فإن الطاقة النشطة تعرف بأنها (كمية الطاقة اللازمة والمطلوبة لتحدث تفاعل) وبالتالي فإن عملية الجزيئات النشطة ما هي إلا حادثة عن حدوث الصدمات بين الجزيئات لتكوين مركب متراكب نشط، وينشأ عن ذلك حدوث أربطة جديدة ناتجة عن عملية تحطيم المركب المتراكب النشط.

وعند إضافة أو وجود عامل الحفاز في وسط التفاعل فإنه يؤدي إلى تخفيض هذه الطاقة اللازمة لتنشيط الجزيئات والوصول إلى نفس النتيجة مع تخفيض الطاقة من التفاعل ومن النتائج في وجود العامل الحفاز. كما يلاحظ أن التفاعل يسير بصورة أسرع.

The theories of catalysis

نظريات الحفز:

يوجد نظريتان أساسيتان للعامل الحفاز وهما:

1- نظرية تكوين المركبات الخطوة الوسطية.

2- نظرية الإدمصاص

وعموماً فإن النظرية الأولى تتبع الحفاز المتجانس والثانية تتبع الحفاز غير المتجانس.

1- نظرية تكوين مركبات الخطوة الوسطية كما نوقش سابقاً عن عمل العامل الحفاز

وكما برهن على وجود مسار جديد، ففي وجود العامل الحفاز يحدث تكوين خطوة وسطية مع أحد المواد المتفاعلة. وأن هذه الخطوة تكون أسرع ما يمكن من الخطوة الثانية عند تفاعلها مع المركب الثاني المتفاعل. ويمكن شرح هذه النظرية بالمعادلات الآتية:

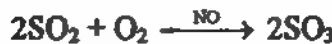


وعند وجود (C) عامل حفاز فإن التفاعل يسير خلال التفاعلات



وبالتالي فإن مجموع الطاقة في الخطوة الثانية والثالثة أقل من التفاعل الأول.

مثال: أكسدة ثاني أكسيد الكبريت المحفز بأكسيد النتروجين (NO) كعامل حفاز
(عمليات الغرف في تحفيز حمض الكبريتيك)



ميكانيزم التفاعل:

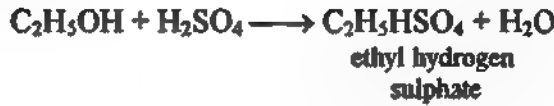




مثال: تحضير الايثير من الكحول الايثيلي في وجود حمض الكبريتيك كعامل حفاز



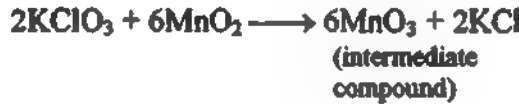
ميكانيزم التفاعل:



مثال: التكسير الحرارى لكlorates البوتاسيوم (KClO_3) في وجود العامل الحفاز ثانى اكسيد المنجنيز (MnO_2).



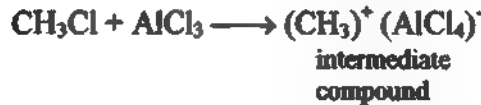
ميكانيزم التفاعل:



مثال: تحضير الطولوين (ميثيل بنزين) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ بتفاعل البنزين مع كلوريد الميثيل CH_3Cl باستخدام كلوريد الالومونيوم كعامل حفاز.



ميكانيزم التفاعل:

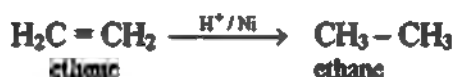


وكما هو ملاحظ أن عملية فصل المركب الوسط والبرهنة عن مدى تكوينه والكيفية فإنها عملية صعبة.

2- نظرية الامصاص The adsorption theory

هذه النظرية تشرح ميكانيكية التفاعل الحادث بين الغازات مع العامل الحفاز الموجود على هيئة (صلب) (غير متجانس). ويلاحظ أن عملية الادمصاص أيضا ماهي الا خطوة وسطية متكونة (مركب متراكب نشط) على سطح العامل الحفاز.

ولشرح أو تفسير هذه النظرية للحفز المتلصق. بأخذ مثال لعملية هدرجة المركبات العضوية الغير مشبعة في وجود معدن النيكل المجزأ كعامل حفز



وتتم عملية الحفز على عدة خطوات هي:

1- جزيئات الأيدروجين تصطدم بسطح النيكل وتلتصق بقوة فاندرفال أو أربطة الكافز الحسية (residual bonds) لذرات النيكل ويحدث إدمصاص فيزيائي لجزيئات الأيدروجين على سطح النيكل على هذه الخطوات



Fig. (5)

الجزئيات المدمعة في بادئ الأمر تكون مزدحمة على سطح العامل الحفاز ولكن في الوسط الغازي يوجد فراغ كبير في الفراغ. ولكن في وجود العامل الحفاز يزداد من تركيز المواد الغازية (الجزئيات) على سطح الحفاز، مما يزداد من الصدمات ويؤدي إلى تعجيل التفاعل (بما لقانون فعل الكتلة) خطوة رقم (1).

2- الرباط التساهمي بين الجزئيات لجزيئ الأيدروجين يحدث ضعف له ثم يحدث الكسر لهذا الرباط. الرباط (H-H) يكون أقل من رباط (Ni-Ni) والقيمة (0.74\AA). وعملية الانمصاص تشد هذا الرباط مما يؤدي إلى ضعفه. ثم يؤدي أيضا إلى قطم أو كسر

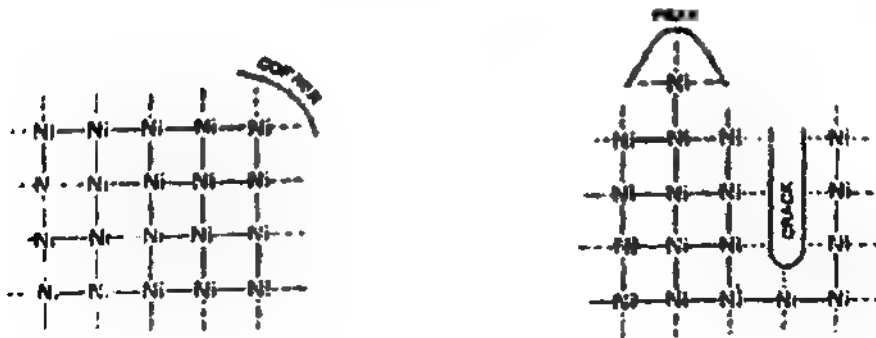
هذا الرباط للأيدروجين وتظل متصلة بالنيكل برباط كيميائي بين أيون الأيدروجين والنيكل. وتعرف بالادمصاص الكيميائي (chemisorption) خطوة (2).

3- تكوين المركب المتراكب النشط. بعد عملية الادمصاص الكيميائي بين النيكل والأيدروجين يحدث التصاق (تماسك) بين هذا المركب المتراكب والجزيئات الأخرى للمواد المتفاعلة (ethene) برباط كيميائي جزئي لتكوين مركب آخر متراكب. هذا المركب المتراكب يمتلك طاقة أقل من المطلوبة لعملية عدم التغير وما هي إلا مرحلة إنتقالية.

4- تحطيم المركب المتراكب (فصله) الناتج من سطح العامل الحفاز. هذا المركب المتراكب الغير ثابت يتكسر ثم يحدث كسر للرباط (Ni-H) ويتكون رباط آخر ثابت بين ذرات الأيدروجين وجزيئ الإيثين لإنتاج مركب إيثان (ethane).

المركز النشط: Active Center:

سطح العامل الحفاز كما هو الحال يشبه التوتر السطحي في أن الرباط الموجود على السطح غير متزن، وعليه فإن جزيئات الغازات تمتص على سطح العامل الحفاز بواسطة هذه الأربطة الحرة. كما أن عملية توزيع هذه الأربطة على سطح العامل الحفاز ليست واحدة. إلا أن المراكز النشطة توجد فقط على الأركان والقمم والتجويف شكل (6).



Active Centres on catalyst surface.

Fig. (6)

تفسير نظرية الإدمصاص:

حالة التجزئة للمعدن، التجزئة الدقيقة أو في الشكل الغروي، يؤدي إلى وجود أربطة حرة كثيرة، التي تؤدي إلى كفاءة أكثر من ذلك العامل الحفاز الذي على شكل قضيب أو على هيئة كتلة شكل (7).

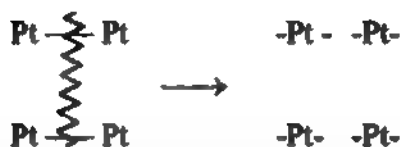


Fig. (7)

Subdivision of a catalyst becomes more efficient due to increase of free valence bonds.

2- حدوث تسمم العامل الحفاز وهذا يحدث عند ما يعاق أربطة التكافؤ الحرة بواسطة إدمصاص آخر مفضل أو بواسطة رباط كيميائي.

3- النشاط للعامل الحفاز يزيد من أربطة التكافؤ على سطح العامل الحفاز بحدوث تغيير في الشكل البللوري مما يساعد على زيادة نشاطية العامل الحفاز.

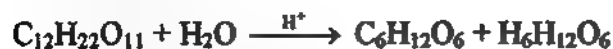
العوامل الحفازة الحامضية - القاعدية Acid - base catalysis

عديد من تفاعلات العوامل الحفازة المتجانسة يمكن أن تحفز بواسطة أحماض أو قواعد أو بهما لتفاعل واحد وهذه غالباً ما تسمى بالعوامل الحفازة الحامضية - القاعدية.

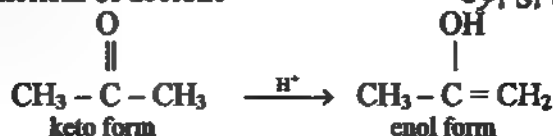
وقد اقترح أرهينيوس أن العامل الحفاز الحمضي في الحقيقة يرجع إلى أيون الأيدروجين (H^+) المصدر من الحمض القوي، بينما العامل الحفاز القاعدي ناتج عن (OH^-) من المواد القلوية القوية.

أمثلة:

1- تحول السكر 1- Inversion of can sugar



Keto-Enol tautomerism of acetone



تحول الكيتون إلى إنول

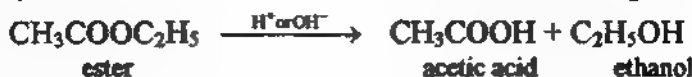
2- Decomposition of nitramide

2- تكسير مركب نتراميد



3- Hydrolysis of an ester:

3- تحليل الاستر



General acid - base catalysis: العوامل الحفازة العامة للأحماض - القواعد:

في العصر الحديث وجد أن:

أ- ليس فقط أن أيون الأيدروجين (H^+) الذي يعتبر عامل حفاز حامضي ولكن كل أحماض برونستد (بروتون عاطي) يؤدي كعامل حفاز حمضي (وهذا يعني H^+)، الحمض الضعيف الغير متفكك (CH_3COOH) الكاتيون للقواعد الضعيفة (NH_4^+) أو أيون الهيدرونيوم (H_3O^+).

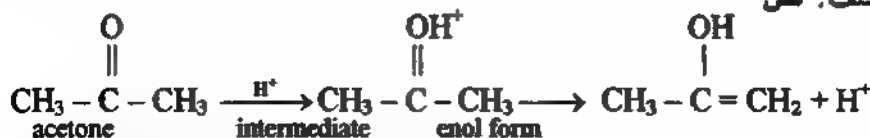
ب- ليس فقط أن أيون الهيدروكسيل (OH^-) هو عامل حفاز قاعدي. ولكن أيضا كل قواعد برونستد (بروتون مستقبل) يؤدي كعامل حفاز قاعدي (OH^-)، الأنيون للحمض الضعيف (CH_3COO^-)، الماء فقط (H_2O) فمثلا، يمكن إجراء هذا التفاعل في وجود أيون الخلات.



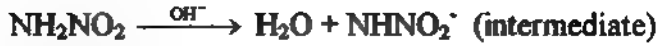
ميكانيكية العامل الحفاز الحمضي القاعدي:

Mechanism of acid - base catalysis:

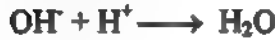
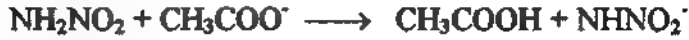
أ- في العامل الحفاز الحمضي يكون أيون الأيدروجين (أو بروتون المشار إليه من حمض برونستد) مركب وسطي متراكب مع المادة المتفاعلة. ثم بعد ذلك لتعطى بروتون متخلف: مثل



ب- في العامل الحفاز القاعدي: يكون أيون الهيدروكسيل (OH^-) (أو بروتون المشار إليه من قاعدة برونستد - بروتون مستقبل) مركب وسطي متراكب مع المادة المتفاعلة والتي بعد ذلك يحدث لها تكسير كما في التفاعل التالي:



or by acetate ion



Enzyme catalysis

الانزيم الحفاز

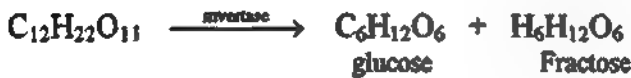
عدد من التفاعلات العضوية لها مجال واسع في جسم الحيوان، النبات لحفظ العمليات الحيوية اللازمة لحفظ الحياة. تتم هذه التفاعلات في وجود مركبات حفازة، هذه المركبات الحفازة تعرف بالانزيم. وجدت كل الانزيمات أنها جزيئات بروتينية متراكبة اذا. "الانزيمات عبارة عن جزيئات بروتينية تعمل كموامل حفازة لتسرع من التفاعلات العضوية في الخلايا الحية" والعوامل الحفازة المحفزة بواسطة الانزيمات تعرف بالانزيم الحفاز.

أمثلة على العوامل الحفازة الانزيمية:

بعض الأمثلة الشائعة للتفاعلات الكيميائية البيولوجية والمحفزة بواسطة الانزيمات

وهي:

1- تحلل السكر بانزيم "الانفرتاز"



2- تحول الجلوكوز إلى إيثانول بواسطة إنزيم "الزيماز"



3- تحلل اليوريا بواسطة انزيم يوراز



Mechanism of enzyme catalysis**ميكانيكية انزيم الحفز**

السلسلة الطويلة لجزيئ البروتين (الانزيم) تعتبر ملتفة حول بعضها لتكون مادة غراونية متماسكة على هيئة جسيمات مع وجود فراغات بيئية على السطح. هذه الفراغات ما هي إلا لمجموعات نشطة ($-NH_2$, $-OH$, $-SH$ and $-COOH$) والتي تعرف بالمراكز النشطة، الجزيئات التي تأخذ عكس هذه التمريجات وهذه التجويفات بحيث تصبح كأنها مكملتها لها أو متممة لها وتدخل في هذه الفراغات (تعرف القفل والمفتاح) (lock - key theory). وبالتالي فإن الانزيم يكون ما يشبه المركب المتراكب مع المادة الخاضعة له (التفاعلة)، والتي في الحال تتكسر للحصول على ناتج التفاعل.

كما اقترح كل من ميشيل ومنتين (1913) هذه الميكانيكية:

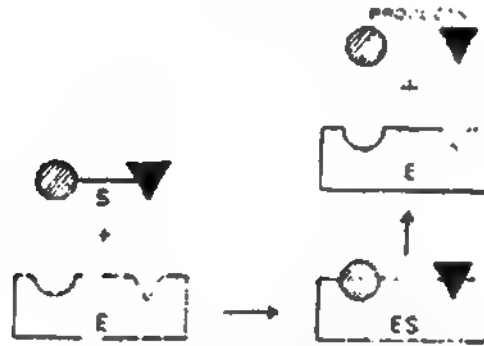


Illustration of the lock-and-key model of enzyme catalysis.

Fig. (8)

Characteristics of enzyme catalysis : خصائص العامل الحفاز الإنزيمي

الانزيم يشبه على العموم العامل الحفاز الغير متجانس. وعلى أي حال فهو ينفرد في الكفاءة والدرجة العاليه في الخصوصية. بعض الأشياء المهمة المقدمة للانزيمات الحافزة يمكن وصفها كما يلي:

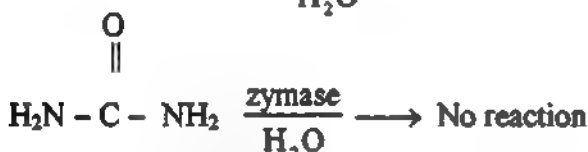
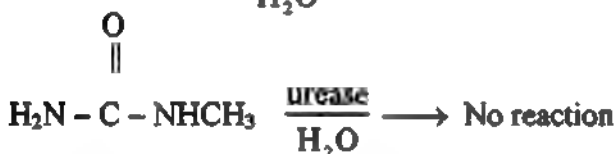
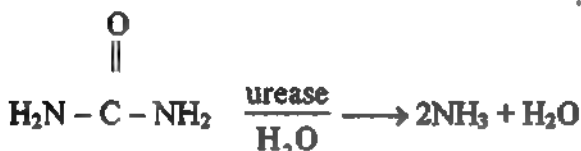
1- الانزيمات لها أعلى كفاءة في العوامل الحفازة المعروفة. لو قورن مع العوامل الحفازة الأخرى فالانزيم الحفزي له كفاءة عاليه، وهذا يعني أن إنزيم واحد له القدرة في

أن يحول أكثر من مليون جزئ متفاعل إلى نواتج. وله خاصية تخفيض الطاقة الحرة للتفاعل بالمقارنة مع العوامل الأخرى فمثلا:



فى عدم وجود العامل الحفاز فإن الطاقة الحرة 18 ك سعر حرارى/مول، فى وجود العامل الحفاز فإن الطاقة تخفض إلى 11 ك سعر حرارى/مول ولكن فى وجود الانزيم كعامل حفاز فإن الطاقة الحرة تصل إلى 2 ك سعر حرارى/مول.

2- الدرجة المطلقة فى الخصوصية وهذا يعنى أن لكل انزيم معين له تفاعل خاص به كما فى انزيم البوراز - يوريا وهو من فول الصويا (soya bean) ولا يوجد انزيم آخر له هذه الخصوصية فى تحليل اليوريا.



3- معدل تفاعل الانزيم الحفاز أعلى مايمكن عند درجة حرارة عظمى للانزيم بحيث يزداد معدل تفاعل الانزيم الحفاز مع زيادة ارتفاع درجة الحرارة ولكن حتى درجة حرارة معينة، لأن مقومات الانزيم والشكل الثابت للبروتون يتحطم مع ارتفاع درجات الحرارة، وبالتالي فإن درجة معدل التفاعل تقل تدريجيا حتى يصل للصفر.

فمثلا النهاية العظمى لدرجة الحرارة لعمل الإنزيم فى جسم الإنسان هى (37°C)، وعند درجات حرارة عالية، فكل التفاعلات البيولوجية تفقد النشاطية الانزيمية. ولهذا فإن درجة الحرارة لجسم الإنسان يجب أن تكون ثابتة والمحافظة عليها.

4- معدل التفاعلات المحفزة بالانزيم يكون أقصى معدل سرعة عند أعلى أس أيدروجينى. فمثلا يكون أعلى نشاطية للانزيم فى جسم الانسان عند رقم أس أيدروجينى 7.4 وأقل من هذه القيمة تنخفض القيمة النشاطية للإنزيم.

5- يمكن حدوث تسمم للإنزيمات أو تخدمد أو يبطل عملها أو تكسير كاملا بإضافة مواد أخرى، حيث ان هذه المواد تتفاعل مع المجموعات النشطة على سطح الانزيم وتختثره. فمثلا



والنشاطية البيولوجية لعدد من الأقراص الدوائية ترتبط بنشاطها مثل أقراص السلفا، البنسيلين ومشتقاته لها القدرة على مقاومة البكتريا.

6- كذلك فإن نشاطية الانزيم تزداد فعاليتها مع زيادة وجود منشط أو انزيم مصاص آخر. فمثلا الايونات النحاس - النجنيز - الكوبلت - الصوديوم. بإضافة كلوريد الصوديوم ينشط انزيم Amylase. كما أن إضافة بعض الفيتامينات يؤدي إلى زيادة النشاطية، والذي يعرف بالانزيم المصاحب (Coenzyme).

أسئلة علي العامل الحفاز

- 1- عرف مايلي - العامل الحفاز - العامل الحفاز السليبي - العامل الحفاز الموجب.
- 2- مالمقصود من:
 - أ- العامل الحفاز المتجانس
 - ب- العامل الحفاز الغير متجانس.
 اشرح بالتفصيل مستعينا بالأمثلة في كل حالة.
- 3- اكتب عن الخصائص المهمة للتفاعلات المحفزة. ولماذا يكون العامل الحفاز المجزأ أقوى في التأثير لمعدل التفاعل.
- 4- أكتب نبذة عن. تسمم العامل الحفاز، منشط العامل الحفاز ثم اشرح لماذا لا يؤثر العامل الحفاز على موضع الاتزان، بالرغم من تأثيره على الزمن اللازم للوصول إلى الإتزان.
- 5- اكتب عن: هل يمكن العامل المساعد تأثير على معدل التفاعل بصفة مطلقة؟
- 6- ما هو مفهومك عن الحفز الذاتي؟ مستعينا بالأمثلة.
- 7- عرف النظريات الرئيسية لميكانيكية العامل الحفاز.
- 8- بماذا تعرف عن نظرية المفتاح - القفل.
- 9- اكتب عن نظريات العوامل الحفازة.
- 10- اشرح أربع تطبيقات للعوامل الحفازة.

بعض الرموز والثوابت المستخدمة في الكيمياء

جدول (1) بعض الثوابت الفيزيائية التي يستفاد بها في مسائل الكيمياء الفيزيائية

وهذه الثوابت هي :

Acceleration of gravity (g)	= 980.7 cm. Sec. ⁻² 980.7 dyne g ⁻¹
Density of mercury at 0°C.	≈ 13.5955 g/cm ³
Density of mercury at 25°C.	≈ 13.5340 g/cm ³
1 Litre (l)	= 1000.028 cm ³
1 Calorie (cal.)	= 4.184 Joules
1 Joule	= 10 ⁷ erg.
1 Faraday (F)	= 96500 coulombs equiy. ⁻¹ = 96500 cal. Volt ⁻¹ equiy. ⁻¹
Avogadro's Number (N)	= 6.025 × 10 ²³ mole ⁻¹
Universal gas constant	= 8.314 Joules. deg ⁻¹ mole. ⁻¹ = 1.987 cal. deg ⁻¹ mole. ⁻¹ = 0.0821 atm. deg ⁻¹ mole. ⁻¹
Boltzmann constant (k) = (R/N.)	= 1.38 × 10 ⁻¹⁶ erg ⁻¹ mole. ⁻¹
Planck's constant (h)	= 6.62 × 10 ⁻²⁷ erg ⁻¹ sec
Velocity of light (c)	= 2.998 × 10 ¹⁰ cm. sec ⁻¹
Electronic charge (e) = (F/N)	= 1.6 × 10 ⁻¹⁹ coulomb. = 1.6 × 10 ⁻²⁹ e.m.u.
Specific charge of electron (e/m)	= 5.27 × 10 ⁻¹⁷ e.s.u/g.
Electron rest mass (m)	= ($\frac{e}{e/m}$) = 9.1 × 10 ⁻²⁸ g.
Ratio $\frac{\text{mass of electron}}{\text{mass of hydrogen atom}}$	= $\frac{9.1 \times 10^{-28}}{1.673 \times 10^{-25}} = \frac{1}{1837}$
Ratio $\frac{\text{Physical At. Wt.}}{\text{Chemical At. Wt.}}$	= $\frac{16.0044}{16.0000} = 1.00027$
1 Electron volt (eV)	= 1.6 × 10 ⁻¹² erg. molecule ⁻¹
Ionic product of water (K _w)	= 10 ⁻¹⁴ at 25°C
1 Watt	= 1.00 Joule sec. ⁻¹ = 1.00 Joule sec. ⁻¹
1 Atmosphere	= 760 mm Hg = 1.01325 × 10 ⁻⁶ dyne cm ⁻² = 1033.3 gm cm ⁻²

جدول (2) بعض وحدات الكيمياء الفيزيائية ووحداتها :

Physical quantity	name	SI equivalent
Length	Angstrom (Å)	10^{-10} m
	Inch (in)	0.0254 m
	Foot (ft)	0.3084 m
	Mile	1.609 m
Volume	Litre	10^{-3} m ³
Mass	Pound (lb)	0.4535924 kg
Force	Dyne (dyn)	10^{-5} N
	Poundal	0.138255 N
Pressure	atmosphere (atm)	101.325 N m ⁻²
	torr (mm Hg)	133.322 N m ⁻²
	Bar	10^5 N m ⁻²
Energy	Erg	10^{-7} J
	Calorie (cal) = 4.3 ml.atm	4.1840 J
	Electron volt (eV)	0.16021×10^{-18} J
Power	Horsepower (hp)	745.700 W
Viscosity	Poise	10^{-1} kg m ⁻¹ s ⁻¹
Dipole moment	debye	3.338×10^{-30} m C
Surface tension	Dyne cm ⁻¹	10^{-3} N m ⁻¹

بعض الرموز والثوابت المستخدمة في الكيمياء

جدول (3) الكسور ومضاعفاتها بالرموز الخاصة بها :

Multiples and submultiples	Prefix	Symbol
10^{12}	tetra	T
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	C
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	micro	μ

Note that in the case of units of mass, the prefix is to be placed in front of the symbol for gram (g). Thus $1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$; $1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$.

جدول (4) المتسلسلة التقريبية :

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ litre} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ eV} = 0.16022 \times 10^{-18} \text{ J}$$

جدول (5) تحويلات الطاقة :

	J molecule ⁻¹	kJ mol ⁻¹	erg molecule ⁻¹	Kcal mol	eV
1 J molecule ⁻¹	1	0.16603×10^{-20}	1×10^7	1.4395×10^{20}	6.2420×10^{18}
1 kJ mol ⁻¹	6.0229×10^{20}	1	0.16603×10^{-13}	0.23900	0.010363
1 erg molecule ⁻¹	1×10^{-7}	6.0229×10^{-13}	1	1.4395×10^{13}	0.02420×10^{11}
1 Kcal mol ⁻¹	0.69498×10^{-20}	4.1840	0.69408×10^{-13}	1	0.043361
1 eV	0.16022×10^{-18}	96.4905	0.16022×10^{-11}	23.0618	1

جدول (6) بعض الوحدات ورموزها :

Physical quantity	Name of unit	Symbol
Length	metre	m
Mass	kilogram	kg
Time	second	s
Electric current	ampere	A
Thermodynamic temperature	degree kelvin	K
Amount of substance	mole	mol

بعض الرموز والثوابت المستخدمة في الكيمياء

جدول (7) بعض الثوابت المستخدمة في الكيمياء الفيزيائية ووحداتها:

Physical quantity	SI name or special Name and symbol	SI Symbol
Area	Square metre	m^2
Volume	Cubic metre	m^3
Density	Kilogram per cubic metre	$kg\ m^{-3}$
Velocity	Meter per second	$m\ s^{-1}$
Angular velocity	Radian per second	$rad\ s^{-1}$
Acceleration	Metre per second squared	$m\ s^{-2}$
Force	Newton (N)	$kg\ m\ s^{-1} = J\ m^{-1}$
Pressure	Newton per square metre	$N\ m^{-2}$
Energy	joule (J)	$kg, m^2, s^{-2} = N\ m$
Power	Watt (W)	$kg, m^2\ s^{-3} = J\ s^{-1}$

جدول (8) خصائص الأحماض غير العضوية

Reagent	Per cent by weight	Specific gravity	Normality
Hydrochloric acid	35	1.18	11.3
Nitric acid	69	1.41	15.4
	70-71	1.42	16.0
Sulphuric acid	96	1.84	36.0
Perchloric acid	70	1.66	11.6
Hydrofluoric acid	46	1.15	26.5
Phosphoric acid	85	1.69	44
Acetic acid	99.5	1.05	17.4
Ammonium hydroxide	27 (MH ₃)	0.90	14.3

جدول (9) الرقم الأيدروجيني للأحماض والقواعد عند تركيزات ثابتة

Reagent	Approximate pH
Acids:	
Hydrochloric acid N	0.1
Hydrochloric acid 0.1 N	1.1
Hydrochloric acid 0.01 N	2.0
Sulphuric acid N	0.3
Sulphuric 0.1 acid N	1.2
Sulphuric 0.01 acid N	2.1
Orthophosphoric acid 0.1 N	1.5
Oxalic acid 0.1 N	1.6
Citric acid 0.1 N	2.2
Tartaric acid 0.1 N	2.2
Formic acid 0.1 N	2.3
Acetic acid N	2.4
Acetic 0.1 acid N	2.9
Acetic 0.01 acid N	3.4
Boric acid 0.1 N	5.2
Bases:	
Sodium (or potassium) hydroxide N	14.0
Sodium hydroxide 0.1 N	13.0
Sodium hydroxide 0.01 N	12.0
Sodium carbonate 0.1 N	11.6
Ammonium hydroxide N	11.6
Ammonium hydroxide 0.1 N	11.1
Ammonium hydroxide 0.01 N	10.6
Borax 0.1 N	9.2
Sodium bicarbonate 0.1 N	8.4

جدول (10) قيم حاصل الإذابة لبعض المواد

Substance	Formula	Constant
Aluminum Hydroxide	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.0×10^{-33}
Barium carbonate	Ba CO_3	8.1×10^{-9}
Barium chromate	Ba CrO_4	2.4×10^{-10}
Barium fluoride	BaF_2	1.73×10^{-6}
Barium iodate	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.5×10^{-10}
Barium oxalate	$\text{Ba C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.2×10^{-7}
Barium sulphate	Ba SO_4	1.08×10^{-10}
Cadmium oxalate	$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.53×10^{-8}
Cadmium sulphide	CdS	7.8×10^{-27}
Calcium carbonate	Ca CO_3	8.7×10^{-9}
Calcium fluoride	Ca F_2	3.45×10^{-11}
Calcium hydroxide	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.8×10^{-6}
Calcium iodate	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.44×10^{-7}
Calcium oxalate	$\text{Ca C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.57×10^{-9}
Calcium sulphate	Ca SO_4	3.24×10^{-4}
Cupric iodate	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	1.4×10^{-7}
Cupric sulphide	Cu S	8.5×10^{-45}
Cuprous iodide	Cu I	5.06×10^{-12}
Cuprous sulphide	$\text{Cu}_2 \text{S}$	2×10^{-47}
Cuprous thiocyanate	Cu SCN	1.6×10^{-11}
Ferric hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1.1×10^{-36}
Ferrous hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1.64×10^{-14}
Ferric sulphide	Fe_2S_3	4×10^{-17}
Lead bromide	Pb Br_2	4.6×10^{-6}
Lead carbonate	Pb CO_3	3.3×10^{-14}
Lead chloride	Pb Cl_2	1.7×10^{-5}
Lead chromate	Pb CrO_4	1.77×10^{-14}
Lead fluoride	Pb F_2	3.7×10^{-8}
Lead iodate	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	2.6×10^{-13}
Lead iodide	Pb I_2	8.3×10^{-9}
Lead sulphate	Pb SO_4	1.06×10^{-8}
Lead sulphide	Pb S	8.4×10^{-29}

تابع جدول (10)

Magnesium ammonium phosphate	$\text{Mg NH}_4 \text{ PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.5×10^{-15}
Magnesium carbonate	Mg CO_3	1.0×10^{-5}
Magnesium hydroxide	Mg (OH)_2	1.2×10^{-11}
Magnesium oxalate	$\text{Mg C}_2\text{O}_4$	8.57×10^{-5}
Mercuric sulphide	Hg S	3×10^{-53}
Mercurous bromide	$\text{Hg}_2 \text{ Br}_2$	1.3×10^{-22}
Mercurous carbonate	$\text{Hg}_2 \text{ CO}_3$	9×10^{-17}
Mercurous chloride	$\text{Hg}_2 \text{ Cl}_2$	1.1×10^{-18}
Mercurous iodide	$\text{Hg}_2 \text{ I}_2$	4×10^{-29}
Mercurous sulphide	$\text{Hg}_2 \text{ S}$	1×10^{-45}
Nickel sulphide	Ni S	1.8×10^{-21}
Silver acetate	$\text{Ag C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	4×10^{-5}
Silver bromate	Ag Br O_3	5.77×10^{-5}
Silver bromide	Ag Br	7.7×10^{-13}
Silver carbonate	$\text{Ag}_2 \text{ CO}_3$	8.2×10^{-12}
Silver chloride	Ag Cl	1.56×10^{-10}
Silver chromate	$\text{Ag}_2 \text{ CrO}_4$	9×10^{-12}
Silver cyanide	$\text{Ag [Ag (CN)}_2\text{]}$	2.2×10^{-12}
Silver dichromate	$\text{Ag}_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$	2×10^{-7}
Silver hydroxide	Ag OH	1.52×10^{-8}
Silver iodate	Ag IO_3	1.0×10^{-8}
Silver iodide	Ag I	1.5×10^{-16}
Silver sulphide	$\text{Ag}_2 \text{ S}$	1.6×10^{-49}
Silver thiocyanate	Ag SCN	1.16×10^{-12}
Strontium carbonate	Sr CO_3	1.6×10^{-9}
Strontium fluoride	Sr F_2	2.8×10^{-9}
Strontium oxalate	$\text{Sr C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.6×10^{-8}
Strontium sulphate	Sr SO_4	3.81×10^{-7}
Zinc hydroxide	Zn (OH)_2	1.8×10^{-14}
Zinc sulphide	Zn S	1.1×10^{-21}

جدول (11) ثابت التأين لبعض الأحماض والقواعد الضعيفة

Acid Base	Formula	Constant
Acetic	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1.75×10^{-5}
Benzoic	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	6.3×10^{-5}
Boric	H_3BO_3	$6.4 \times 10^{-10} (\text{K}_1)$
Carbonic	H_2CO_3	$3.8 \times 10^{-7} (\text{K}_1)$
Carbonic	H_2CO_3	$4.4 \times 10^{-11} (\text{K}_2)$
Formic	HCHO_2	1.77×10^{-4}
Hydrocyanic	HCN	7.2×10^{-10}
Hydrogen sulphide	H_2S	$9.1 \times 10^{-8} (\text{K}_1)$
Hydrogen sulphide	H_2S	$1.2 \times 10^{-15} (\text{K}_2)$
Hypochlorous	HClO	3.7×10^{-8}
Iodic	HIO_3	2.0×10^{-1}
Nitrous	HNO_2	4×10^{-4}
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.5 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.1 \times 10^{-5} (\text{K}_2)$
Phosphoric	H_3PO_4	$1.1 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Phosphoric	H_3PO_4	$7.5 \times 10^{-8} (\text{K}_2)$
Phosphoric	H_3PO_4	$4.8 \times 10^{-13} (\text{K}_3)$
Sulphuric	H_2SO_4	$2 \times 10^{-2} (\text{K}_2)$
Sulphurous	H_2SO_4	$2.0 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Sulphurous	H_2SO_4	$5.0 \times 10^{-6} (\text{K}_2)$
Ammonium hydroxide	NH_4OH	1.8×10^{-5}
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.6×10^{-10}
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	5.6×10^{-4}
Methylamine	CH_3NH_2	5×10^{-4}
Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.5×10^{-14}

مسائل محلولة

على باب التركيب الإلكتروني للذرة

١ - احسب كمية الطاقة (ΔE) عند إعادة الكترون من مستوى طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أقل .

الحل —

$$\Delta E = E_{(H)} - E_{(L)}$$

وإذا علمت بأن كمية الطاقة المشعة عند الانتقال هي ١٠,٢ الكترون فولت وعليه فإن

$$\Delta E = 10.2 - \text{e.v.}$$

وإذا كانت (1 e.v.) يساوي 1.6×10^{-19} جول وهذا القدار يساوي (F/N)

(Electronic charge) حيث F - فاراداي ، (N) عدد افوجادرو . احسب الطول الموجي عندما تعود الذرة من الحالة النشطة إلى الحالة الأدنى .

$$\Delta E = h \frac{C}{\lambda}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h C}{\Delta E} = \frac{h \times C}{\Delta E \times \text{electronic charge}} \\ &= \frac{6.626 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^8 \times 1 \times 10^9}{10.2 \times 1.6 \times 10^{-19}} \\ &= 1218014706 \text{ giga meter} \\ \lambda &= 121.8014706 \text{ n m.} \end{aligned}$$

٢ - إذا كانت ذرة الهيدروجين في الحالة النشطة الطول الموجي لها ٦٣٦,٣ نانوميتر فما هو التسلسل في خطوط الطيف .

الحل —

باستخدام المعادلة

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

حيث (\bar{v}) العدد الموجي ، (R) - ثابت ريديرج . والمعلوم أن n_1 = سلسلة
ليمان ، n_2 = سلسلة بالمر ، n_3 - باشن . ولكن أن نأخذ في الاعتبار التسلسل للرقم (n_2)
وهو n_1+1 وهو الذي يبدأ منه إذا من العلاقة :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{(n_1^2)} - \frac{1}{(n_1 + 1)^2} \right)$$

وبالتعويض

$$\frac{1}{656.0 \times 10^{-9}} = 1.09678 \times 10^7 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{(1+1)^2} \right)$$

$$1523693 \neq 8225850$$

وهذه القيمة ليست مساوية للأخرى من الطرف الأيمن والأيسر لذا يجب إتخاذ قيم
أخرى (n) وعند أخذ (n = 2) . وبالتعويض

$$1523693 = 1.09678 \times 10^7 \left(\frac{1}{(2)^2} - \frac{1}{(2+1)^2} \right)$$

$$1523693 = 1523305.556$$

والى حدهما فإنه يوجد تقريبا تساوي بين طرفي المعادلة . لذا يجب أن ننوه ان سلسلة
بالمر هي المطلوبة .

٣ - احسب الطاقة الحركية للإلكترونات منطلقة من سطح معدن اذا علم بأن الطاقة
الضوئية الطول الموجي لها ٢٤٠ نانوميتر . بفرض أن الطاقة الضوئية لهذا المعدن له
طول موجي ٣٥٠ نانوميتر .

الحل —

من قانون الطاقة الحركية ($\frac{1}{2}mv^2$)

ومن القانون الكلي وهو ما يعبر عنه

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad \text{حيث} \quad E = h v = \frac{1}{2}mv^2 + w_0$$

حيث $h v$ تعبر عن طاقة الفوتون ، الطاقة الازاحية (w_0) إذا وأن l - الطول

الموجي ، c = سرعة الضوء

$$E_{350} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{3500 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 5.657 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}$$

$$E_{240} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2400 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 8.25 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}$$

إذا الفرق في الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن عند الطول

الوجي ٢٤٠ نانوميتر وهو

$$K.E = (8.25 - 5.657) \times 10^{-12} = 2.593 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}$$

أمثلة محلولة

على باب الغازات

١ - احسب وزن الأيدروجين اللازم للأنبوبة ذات سعة مقدارها ١٠ لترات عند درجة حرارة قدرها ١٠° م درجة مئوية ، وضغط جو مقداره ٧٥٠ ضغط جو .

الحلــــــــــــــــ

باستخدام القانون العام للغازات

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{RV}{RT} \quad \text{حيث}$$

وبالتعويض نحصل على

$$n = \frac{750}{760} \times \frac{10}{0.082 \times 283.15} = 0.425 \text{ mole}$$

وحيث من المعلوم أن المول من الأيدروجين يزن ٢ جرام ، وبالتالي فإن الوزن اللازم للأنبوبة هو .

$$2 \times 0.425 = 0.85 \text{ gm.}$$

٢ - أنبوبة ذات مكبس بها كمية من الهواء مقدارها بالحجم ١٠ لتر عند ٢٥° م وكانت مثبتة عند ضغط جو تقريبا ٧٤٠ مم زئبق . حرك المكبس الى قيمة مقدارها ٥ ضغط جو ، أدى ذلك الى ارتفاع درجة الهواء الموجود بالمكبس الى ٤٠° م درجة حرارة ، فما هو حجم الهواء النهائي .

الحلــــــــــــــــ

$$P_1 = 74 \text{ cm} , \quad P_2 = 2 \times 76 \text{ cm}$$

$$T_1 = 25^\circ\text{C} , \quad T_2 = 40^\circ\text{C}$$

$$V_1 = 10 \text{ litres} , \quad V_2 = ?$$

من قانون بويل (علاقة بويل)

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

وبالتعويض في المعادلة

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{74 \times 10 \times (40 + 273)}{5 \times 76 \times (25 + 273)} = 2.045$$

٣ - خليط من غاز مكون من هيدروجين ، أكسوجين ، نيتروجين في إناء سعته ٥ لتر عند درجة حرارة ٢٧°م وكانت نسبة الخليط هي ١ : ١.٥ : ٢ جرام على التوالي فما هو الضغط الحادث في الإناء ..

الحل —

بحساب عدد المولات لكل غاز على حدة نحصل على

$$\text{No. of } H_2 \text{ mole} = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ mole}$$

$$\text{No. of } O_2 \text{ mole} = \frac{1.5}{32} = 0.0468 \text{ mole}$$

$$\text{No. of } N_2 \text{ mole} = \frac{2}{28} = 0.0714 \text{ mole}$$

∴ الضغط الكلي هو

$$p = \frac{n \times R \times T}{V} = \frac{0.618 \times 0.082 \times 300}{5} = 3.041 \text{ atm.}$$

وبالتعويض في المعادلة

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{74 \times 10 \times (40 + 273)}{5 \times 76 \times (25 + 273)} = 2.045$$

٤ - تحتوي انبوبة سعته ١٠ لتر على ١٥ جرام من الهيليوم . أضيفت كمية غير معلومة من غاز الأيدروجين ، إذا علم أن كثافته هي ٠.٠٠٢ جرام/ مل عند درجة الصفر المطلق . أولا : أحسب الوزن الجزيئي ، ثانيا : ماهي عدد جرامات الأيدروجين المضافة الى الأنبوبة ، ثالثا : الضغط الكلي الحادث .

الحلـــــــــــــــــ

إذا علم أن كثافة الغاز هي ٠,٠٠٢ جرام/مل فإنها تساوي ٢ جرام/ لتر . وبالتالي فإن الحجم الكلي الموجود بالأنبوبة هو ٢ + ٤ = ٦ جرام . وعليه فإن معدل الوزن الجزيئي

$$\bar{M} = \frac{\text{عدد الجرامات الكلية}}{\text{عدد المولات}} = \frac{6}{2} = 3 \text{ جرام / مول}$$

ولحساب الضغط من القانون $PV = nRT$

$$P = \frac{2 \times 0.082 \times 373}{10} \quad \text{فإن}$$

$$= 4.474$$

٥ - (A, B) غازان متساويان في الحجم ودرجة الحرارة ، ولكن كثافة الغاز (A) ضعف الغاز (B) ، والوزن الجزيئي (B) ضعف الغاز (A) بفرض أن الغازين مثاليين .

الحلـــــــــــــــــ

باستخدام القانون $PV = nRT$

$$P_1 = \frac{n}{V} RT = \frac{d_1}{M_1} RT$$

وبالنسبة للغاز الثاني

$$P_2 = \frac{d_2}{M_2} RT$$

وبالقسمة نحصل على

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{d_1/M_1}{d_2/M_2} = \frac{2/1}{1/2} = 4$$

٦ - انبوبة تحتوي على عدد (n) مول من غاز عند ضغط قدره واحد ضغط جو عند درجة حرارة غير معلومة وسعة هذه الانبوبة ٢ لتر ، وعند إضافة ٠,١ مول من غاز آخر برد الغاز حتى درجة حرارة ١٢°م . إحصب عدد المولات ، درجة الحرارة .

الحل

أولا : عدد المولات الكلية $(n + 0.1)$ وبذلك تصبح المعادلة

$$PV = n R T$$

$$PV = (n + 0.1) R T$$

هي

$$1 \times 2 = (n + 0.1) 0.082 \times (273 + 15)$$

$$2 = 23.61 n + 2.361$$

$$n = 0.01529$$

$$T = \frac{PV}{nR}$$

ثانيا :

$$T = \frac{1 \times 2}{0.01529 \times 0.082} = 1595.176^\circ K$$

٧ - قارورتان متساوتا في الحجم متصلتان بواسطة أنبوبة زجاجية يمكن إهمالها عند

درجة حرارة $25^\circ C$. بها غاز الأيدروجين لكل قارورة على حدة 0.7 مول ولكن عند

ضغط جو $\frac{1}{2}$. وضع أحدهما في حمام زيت وكانت درجة حرارته $127^\circ C$. فما هو

الضغط النهائي للجهاز ؟

الحل

$$PV = n R T$$

من القانون العام للغازات

$$n = \frac{PV}{RT} = 0.7 = P \times 2V / R \times 298$$

$$0.7 = 0.5 \times 2V / R \times 298$$

$$V/R = 0.7 \times 298$$

وعند تسخين طرفي الجهاز

$$0.7 = \frac{PV}{R} \left(\frac{1}{298} + \frac{1}{400} \right)$$

وبالاستبدال بقيمة $\left(\frac{V}{R} \right)$ لهذه المعادلة

$$0.7 = P \times 0.7 \times 298 \left(\frac{1}{298} + \frac{1}{400} \right)$$

$$0.7 = P \cdot 208.6 \left(\frac{1}{298} + \frac{1}{400} \right)$$

$$0.7 = P \cdot 1.2215$$

$$P = 0.593$$

وعند حساب عدد المولات (n_1) وبأخذ قيمة (V/R) السابقة يمكن إيجاد قيمة

(n_1) .

$$n_1 = 0.539 V / 298 R$$

٨ - ١٠ مول من غاز تشغل حجم قدره ١٧٥٦ سم^٣ عند درجة حرارة صفر م° وضغط جو

١٠،١٣ ك نيوتن م^{-٢} . أولا : احسب قيمة الضغط بدلالة معادلة الغاز المثالي ،

ثانيا : بدلالة معادلة فان درفال إذا علم أن قيمة الثابت (a) = ٢٢٨ م^٤ × ١٠^{-٢}

نيوتن مول^{-٢} ، (b) = ٤٢،٨ م^٦ × ١٠^{-٦} مول^{-١} .

الحل

$$PV = n R T \quad \text{من القانون}$$

$$P \times 1756 = 10 \times 8.314 \times 273$$

$$P = 12.9255 \text{ KNm}^{-2}$$

وباستخدام معادلة فاندرفال

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - n b) = n R T$$

$$\left(P + \frac{10^2 \times 228 \times 10^{-3}}{(1.756)^2} \right) (1756 - 10 \times 42.8 \times 10^6)$$

$$= 10 \times 8.314 \times 273$$

$$= 9.71 \text{ KNm}^{-2}$$

٩ - واحد مول من غاز يحتوى على حجم قدره ١ لتر عند درجة حرارة ٢٥ م° . احسب

قيمة الضغط الواقع من معادلة الغاز المثالي ومن معادلة فان درفال . علما بأن :

$$a = ٤،١٧ \text{ لتر}^٢ \text{ جو مول}^{-٢} ، b = ٣،٧١ \times ١٠^{-٢} \text{ لتر مول}^{-١}$$

الحل

من معادلة الغاز المثالي

$$PV = n R T$$

$$P = \frac{1 \times 0.082 \times 298}{1} = 24.46 \text{ at}$$

ومن معادلة فاندرفال

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

$$(P + 4.17)(1 - 3.71 \times 10^{-2}) = 1 \times 0.0821 \times 298$$

$$P = 21.24 \text{ atm.}$$

١٠ - إناء مساحة سطحه ٥٠٠ سم^٢ يحتوى على غاز نيتروجين عند درجة حرارة ٢٥ م° .
وضغط جو واحد جو ، احسب عدد التصادمات لكل ثانية .

الحل

باستخدام القانون $PV = nRT$ لإيجاد عدد الجزيئات لكل متر وعلى محور

واحد فقط .

$$N = \frac{1.01325 \times 10^5 \times 10^6 \times 6.0225 \times 10^{23}}{8.314 \times 273}$$

$$= 2.6885 \times 10^{19} \text{ m}^3$$

$$Z = \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{PV}{\pi M}} \quad \text{إذا باستخدام العلاقة}$$

$$Z = \frac{1}{2} (2.6885 \times 10^{19}) \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 28 / 1000}}$$

$$Z = 1.3442 \times 10^{19} \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \times 298 \times 1000}{3.14 \times 28}}$$

$$= 5.654 \times 10^{21}$$

ونلاحظ أن حاصل ضرب $(\frac{1}{2})$ أى عدد الصدمات لا بد من وجود جزيئية لإيجاد

عملية الاصطدام . أو ليس كل الجزيئات عند أي لحظة تحدث عملية الصدمات بالسطح

. ويكون عدد الصدمات لكل ثانية .

$$\frac{1}{2} \times 5.654 \times 10^{+21} = 2.827 \times 10^{+21}$$

١١ - احسب درجة الحرارة لغاز النتروجين عندما يكون الجذر التربيعي لتوسط السرعة مساويا لجزئ غاز الهيليوم عند درجة حرارة ٢٧ °م .

الحل —

$$M = 4 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$C_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 300}{4 \times 10^{-3}}} = 1.367.4 \text{ ms}^{-1}$$

$$1367.4 = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times T}{28 \times 10^{-3}}}$$

$$T = 2100 \text{ K}$$

١٢ - احسب عدد الاصطدامات التي يمكن حدوثها في واحد ثانية لغاز الاكسوجين في

حجم قدره ١ سم^٣ عند درجة حرارة ٢٥ °م . وضغط جو قدره ١.٠١٣ × ١٠^{-١} نيوتن متر^{-٢} . علما بأن نصف القطر ١.١٤ × ١٠^{-٨} سم

الحل —

أولا : لا بد من إيجاد عدد الجزيئات لكل سم^٣ من المعادلة

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23}}{8.314 \times 298}$$

$$n = 2.46 \times 10^{19}$$

$$C = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 32 \times 10^{-3}}}$$

$$= 4.44 \times 10^2 \text{ ms}^{-1} = 4.44 \times 10^4 \text{ cms}^{-1}$$

$$\text{and } \sigma = 1.81 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\therefore Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \times 3.14 (1.81 \times 10^{-8}) (249 \times 10^{19}) \times 4.44 \times 10^4$$

$$= 1.96 \times 10^{28} \text{ collision s}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

١٣ - إذا علم أن لزوجة غاز الأيدروجين عند درجة الصفر الشوي هي ٨.٤١ × ١٠^{-٤} ك

جرام/متر^٢ / ثانية. احسب متوسط المسافة الحرة لهذا الغاز عند هذه الدرجة عند

ضغط جو مقداره ١.٢١٣ × ١٠^{-١} نيوتن م متر^{-٢} جو .

الحل

$$\lambda = \frac{3\eta}{Cd} \text{ نوجد متوسط المسافة الحرة من العلاقة}$$

وكثافة الغاز هي :

$$\eta = 8.41 \times 10^{-6} \text{ Kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$C = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 273}{3.14 \times 2 \times 10^{-3}}} = 1.70 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$d = \frac{2 \times 10^{-3}}{0.0224} = \frac{M}{V} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الحجم}} = 8.9 \times 10^{-2} \text{ kgm}^{-3}$$

وبالتمويض في المعادلة

$$\lambda = \frac{3 \times 8.41 \times 10^{-6}}{1.7 \times 10^3 \times 8.9 \times 10^{-2}} = 1.6675 \times 10^{-7}$$

مسائل محلولة على الاتزان الكيميائي

المعادلات التي يمكن إستخدامها فى هذا الجزء من الإتزان الكيميائي هي :

١ - معادلة كلا بيرون

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dS}{dV} = \frac{dH}{TdV}$$

٢ - معادلة كلا بيرون - كلوزيز

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_2}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

٣ - قانون تروتن

$$\frac{\Delta H_2}{R} = 78.78 \text{ kJ mole}^{-1}$$

حيث أن T_0 - درجة الغليان الإعتيادية :

علاقات اخري ترموديناميكية وهي :

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ, \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

معادلة فانت هوف

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

كما أن علاقة ثابت الاتزان فى المحاليل ، وثابت الاتزان فى الغازات وهي :

$$K_p = K_c [RT]^{\Delta n}$$

حيث أن (Δn) الفرق بين عدد المولات فى التواتج وعدد المولات فى المواد المتفاعلة

١ - إحسب درجة الحرارة التي ينصهر عندها عنصر الرصاص تحت ضغط مقداره ١٦

نيوتن/م^٢ إذا علم بأن عنصر الرصاص ينصهر عند ضغط ٩٠ نيوتن/م^٢ عند درجة

حرارة ٣٢٥° م . والحجم المولاري للرصاص ومصهوره عند نفس الدرجة هو ١.٨٨ ×

$10^{-10} \text{ م}^3 \text{ مول}^{-1}$ ، $1.944 \times 10^{-10} \text{ م}^3 \text{ مول}^{-1}$. علما بأن حرارة الانصهار هي ٢٢,٣٨ $\text{م}^3 \text{ مول}^{-1}$.

الحل

من معادلة كلايرون

$$dP / dT = \Delta H / T dV$$

$$dT / dP = T dV / \Delta H$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{598(1.944 - 1.88) \times 10^{-5}}{22.38} = 1.71 \times 10^{-5}$$

هذه النتيجة مؤداها أن درجة الانصهار تزداد بمعدل مع الضغط بمقدار هذه القيمة المعطاه . وإذا أردنا معرفة الحرارة أو درجة الحرارة ، فلا بد من معرفة التغير في الضغط وهذه

$$10^6 - 10^5 = 9000000 \text{ N/m}^2$$

وبالتعويض عن قيمة التغير في الضغط يمكننا حساب التغير في الحرارة

$$\frac{dT}{9000000} = 1.71 \times 10^{-5}$$

$$dT = 153.9^\circ \text{K}$$

وتكون درجة الحرارة هي :

$$598 + 153.9 = 751.9^\circ \text{K}$$

٢ - التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل :-



هي ٢٠٣,٨٩٩ ك جول عند درجة الحرارة ٢٩٨ فهرنهايت . احسب قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل عند هذه الدرجة .

الحل

بالتعويض في المعادلة

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$-203.8999 = -8.314 \times 298 \times 2.303 \log K$$

$$\log K = \frac{(203.8999) \times 1000}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$\log K = 0.035735 \times 10^3$$

$$\log K = 5.4355 \times 10^{35}$$

٣ - درجة غليان سائل هي ١١٤° م . إحصب حرارة تبخر هذا السائل . ثم احسب درجة الغليان عند قمة جبل ، إذا علم أن الضغط عند هذه القمة ٠,٩٧٤ ضغط جو .



الحلـــــــــــــــــ

باستخدام قاعدة تروتين للتبخير

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = 87.78 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta H_v = 387 \times 87.78 = 33.9708 \text{ kJ.}$$

وباستخدام معادلة كلايرون - كلاونزينز

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_v}{2.303R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{387} \right]$$

$$\log \frac{1}{0.974} = \frac{-33.9708}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{387} \right]$$

$$\log 1.02669 = \frac{-33.9708}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{387} \right]$$

$$\log 1.02669 = \frac{-33.9708}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{387 - T_2}{T_2 \times 387} \right]$$

$$T_2 = 113.02 + 258 = 371.02^\circ \text{K.}$$

ملاحظة (T_b) - درجة حرارة الغليان الاعتيادية ، درجة الغليان للسائل تساوي

ثلثي الدرجة الحرجة .

- ٤ - احسب درجة حرارة الانصهار عند درجة صفر مئوي . إذا علم أن كثافة الماء 10^3 ك جرام/م^٣ . وللجليد 916.6 ك جرام/م^٣ ، ودرجة إنصهار الجليد 7.5 فهرنهايت عند ضغط 10^5 نيوتن / م^٢ .

الحل —

الكتلة = الحجم \times الكثافة \therefore ولإيجاد الحجم المولاري

$$V_L = \frac{1}{10^3} = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ k g}^{-1}$$

$$V_S = \frac{1}{916.6} = 1.091 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ k g}^{-1}$$

ولإيجاد معدل $\frac{dT}{dP}$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{7.5}{10^5} = 7.5 \times 10^{-8} \text{ kN}^{-3} \text{ m}^{+2}$$

وباستخدام المعادلة لإيجاد ΔH

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

$$\frac{1}{7.5 \times 10^{-8}} = \frac{\Delta H}{213(10^{-3} - 1.091) \times 10^{-3}}$$

$$133.333 \times 10^5 = \frac{\Delta H}{273(10^{-3} - 1.091 \times 10^{-3})}$$

$$\therefore \Delta H = -33.1239 \times 10^4 \text{ kJ}^{-1} / \text{g}$$

- ٥ - أوجد درجة التبخير لسائل عند درجتى حرارة مختلفتين وهما 273°M و 298°M . إذا علم بأن الضغط البخاري عند هاتين الدرجتين هما $2,1333 \times 10^4$ ، $4,88 \times 10^4$ على التوالي .

الحل —

باستخدام معادلة كلاوزيوس - كلايرون

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_v}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln \frac{4.88}{2.133} = \frac{-\Delta H_v}{8.314} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{273} \right]$$

$$\ln 2.2878 = \frac{-\Delta H_v}{8.314} \left[\frac{273 - 298}{298 \times 273} \right]$$

$$9.8538 = \frac{-\Delta H_v}{8.314} [3.070 \times 10^{-4}]$$

$$\Delta H_v = 268.655 \text{ kJ mole}^{-1}$$

٦ - إذا علم أن الضغط البخاري لسائل ما يعبر عنه بالمعادلة الآتية :

$$\log P = -\frac{4827}{T} - 7.0 \log T + 32.273 \text{ N/m}^2.$$

أوجد : ١ - درجة غليان السائل الاعتيادية . ٢ - قيمة الضغط في التغير

الحراري للتبخير عند درجة ٢٢٧° م ، ٣ - الضغط البخاري عند ٢٢٧° م ، ٤ - الفرق

في الطاقة الحرة ، ٥ - التغير في الانتروبي عند درجة حرارة ٢٠٠° م .

الحل —

بالتعويض في المعادلة السابقة لإيجاد درجة الحرارة المطلقة عند الغليان

$$\log 101325 = -\frac{4827}{T} - 7.0 \log T + 32.273.$$

$$\therefore T = 370.7^\circ \text{K}$$

لإيجاد قيمة التغير في المحتوى الحراري فإنه يلزم إيجاد P - الضغط البخاري

$$\log P = -\frac{4827}{500} - 7.0 \log 500 + 32.273.$$

$$\log P = -9.794 - 18.892 + 32.273.$$

$$\log P = 3.586 \text{ N/m}^2.$$

وبالتعويض لإيجاد قيمة ΔH باستخدام المعادلة

$$\log \frac{3854.78}{101325} = \frac{-\Delta H}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{1}{500} - \frac{1}{370.7} \right]$$

$$\Delta H = 64.87 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^{\circ} = -2.303 \times 8.314 \times 500 \times (\log P_2 / P_1)$$

$$\Delta G^{\circ} = -2.303 \times 8.314 \times 500 \log 3.586 - \log 5.0057$$

$$\Delta G^{\circ} = -2.303 \times 8.314 \times 500 \times -\log 1.4197$$

$$\Delta G^{\circ} = 9573.571 \times 1.41197 \approx 13.5910 \text{ kJ mole}^{-1}$$

ملاحظة قيمة الضغط البخاري عند درجة الغليان الاعتيادية هي ١٠١٣٢٥

نيوتن/م^٢.

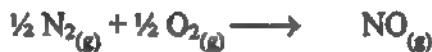
$$\therefore 5.0057 = \log 101325$$

وبالنسبة ΔS . تستخدم المعادلة الآتية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\therefore \Delta S = 64.87 - 13.6 / 200 = 256.35 \text{ kJ mole}^{-1}$$

٧ - أوجد ثابت الاتزان (K_p) لتحويل غاز أكسيد النيتروجين عند درجة حرارة ٢٠° م .



إذا علم أن التغير في الإنثالبي ΔH هي ٨٩,٩٦ ك جول مول^{-١} ، وكما أن قيم التغير

في الانتروبي ΔS° لكل من مفردات المعادلة السابقة : أكسيد النيتروجين ، النيتروجين ، والأكسوجين هي ٢١٠,٧ ، ١٩٢,٣ ، ٢٠٥,١ ك جول مول^{-١} على التوالي عند ٢٥° م .

الحل

لإيجاد قيمة التغير في الانتروبي للتفاعل الكلي

$$\Delta S^{\circ} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{product}} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{reactant}}$$

$$\Delta S^{\circ} = 210.7 - \frac{1}{2} \times 192.3 - \frac{1}{2} \times 205.1$$

$$= 12.0 \text{ kJ mole}^{-1}$$

لإيجاد قيمة ΔG° . التغير في الطاقة الحرة

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = 89.96 \times 10^3 - 298 \times 12$$

$$\Delta G^{\circ} = 86.38 \text{ kJ mole}^{-1}$$

وعليه فإنه يمكننا إيجاد قيمة (K_p) الثابت للتفاعل السابق كما يلي باستخدام هذه المعادلة :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$\log K_p = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$\log K_p = \frac{-86.38 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times 298} = -15.13885$$

$$\log K_p = 7.263 \times 10^{-16}$$

٨ - أوجد قيمة ΔG° لكل من :



إذا علم بأن الضغط البخاري للماء عند درجة حرارة 37°C هي ٤٧ مم زئبق

الحل—

من المعلوم أن بخار الماء والماء في حالة توازن عند درجة الغليان وعند $\Delta G = 0$

فإن $\Delta G^{\circ} = 0$ القياسية . وبالنسبة في الحالة رقم (٢) فإن ΔG هي :

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln P_2 / P_1$$

$$\Delta G^{\circ} = -2.303 \times 8.314 \times (273 + 37) \times \log \frac{760}{47}$$

$$\Delta G^{\circ} = -2.303 \times 8.314 \times 310 \times \log 16.170$$

$$\Delta G^{\circ} = 7.1731 \text{ kJ mole}^{-1}$$

٩ - أوجد للتفاعل التالي :



قيمة ثابت الاتزان (K_p) إذا علم بأن التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° لهذا

التفاعل :



هي - ٢٩,١ ك جول مول^{-١} علما بأن الضغط البخاري للكحول هو ١٦٢٠٠ نيوتن/م^٢ عند الدرجة ٢٥° م .

الحل —

الضغط البخاري القياسي هو واحد ضغط جو وبالتالي ΔG° للتفاعل كما يلي



إذا

$$\Delta G^\circ = R T \ln K_p$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 298 \log \frac{16200}{101325}$$

$$= +4542.18 \text{ kJ mole}^{-1}$$

وبإعادة كتابة المعادلة



وبالجمع لكل منهما نحصل على أو بالطرح



$$\Delta G^\circ = -29100 + (-4543.03) = -24556.97 \text{ J mole}^{-1}$$

وعليه فإن قيمة (K_p)

$$-24556.97 = -2.303 \times 8.314 \times 298 \log K_p$$

$$\log K_p = \frac{-24556.97}{-2.303 \times 8.314 \times 298} = -4.3038$$

$$\log K_p = 2.0128 \times 10^{-4}$$

١٠ - الحسابات الآتية لتفاعل ما :

1300	1200	1100	1000	900	درجة الحرارة الثوبة
0.087	0.0138	0.0255	0.0482	0.0888	$K_p - \frac{1}{2}$ (نيوتن/م ^٢)

تعرف بقيمة ثابت الاتزان K_p عند درجات حرارة مختلفة . احسب قيمة ΔH .
معدل التغير في المحتوى الحراري .

الحل —

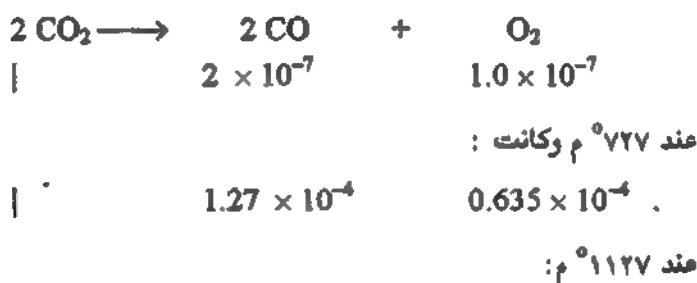
ياخذ معادل أرهينوس ويرسم العلاقة ($\log K_p$) مقابل ($1/T$) . نحصل على خط
مستقيم ميله يساوي ($-\frac{\Delta H}{2.303 R}$) ومنه يمكننا إيجاد قيمة ΔH .

$$\Delta H = -88.6 \text{ kJ}$$

١١- إذا كانت درجة التفكك لغاز ثاني اكسيد الكربون عند ضغط ١ جو هي 2×10^{-3}
عند درجة الحرارة 727°C ، وعند درجة حرارة 1127°C كانت درجة التفكك
 1.27×10^{-4} . أوجد مقدار ΔS° عند درجة حرارة 727°C .

الحل —

بفرض قيم التركيز للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة كانت كالتالي عند الحرارتين :



إذا (K_p) عند 727°C هي :

$$K_p = \frac{(2 \times 10^{-7})^2 (1 \times 10^{-7})}{(1)^2} = 4 \times 10^{-21} \text{ atm}$$

عند 1127°C

$$K_p = \frac{(1.27 \times 10^{-4})^2 (0.635 \times 10^{-4})}{(1)^2} = 1.024 \times 10^{-21} \text{ atm}$$

ولإيجاد قيمة (ΔG°)

$$(1000 \text{ K}^\circ) \Delta G^\circ = -2.303 \times R \times T \log K_p$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 1000 \log 4.0 \times 10^{-21}$$

$$\begin{aligned}
 &= 390.491 \text{ kJ. mol}^{-1} \\
 (1400 \text{ K}^\circ) \Delta G^\circ &= -2.303 \times 8.314 \times 1400 \log 1.024 \times 10^{-12} \\
 &= 321.33798 \text{ kJ. mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

ولحساب ΔS° يجب اتخاذ القانون التالي :

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ - T\Delta S$$

وبمعلومية ΔH° من العلاقة الاتية

$$\begin{aligned}
 \log \frac{k_2}{k_1} &= \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \\
 \log \frac{1.24 \times 10^{-12}}{4.0 \times 10^{-21}} &= \frac{\Delta H^\circ}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1000 - 1400}{1400 \times 1000} \right) \quad \text{وبالتعويض}
 \end{aligned}$$

$$\log 31.0 \times 10^7 = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 \times 8.314} (0.0002857)$$

$$\Delta H^\circ = 568.9744 \text{ kJ / mole}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{568.9744 - 390.491}{1000} = 0.178.4 \text{ kJ. mole}^{-1}$$

١٢- أوجد مقدار (K_p) ثابت الاتزان بمدد إضافة كلوريد النيتروز NOCl الى التفاعل المتزن $2 \text{NOCl} \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{Cl}_2$ وكانت حرارة التفاعل 200°M ، علما بأن الضغط الكلي يبلغ واحد ضغط جو . علما بأن الضغط الجزئي لمركب NOCl كانت 0.64 جو .

٢- أوجد قيمة ΔH° عندما تزداد قيمة (K_p) بمقدار 1.5% مع كل درجة حرارة .

٣- ثم أوجد قيمة ΔS° عندما تكون (K_p) مساوية . عند درجة حرارة 200°M

الحل —

لحساب الضغط الجزئي لجميع الغازات النواتج تساوي :

$$1 - 0.64 = 0.36 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}} = 2P_{\text{Cl}_2} \quad \text{وحيث أن}$$

$$\text{وبالتالي} \quad P_{\text{NO}} = 0.12 \text{ atm} \quad K \quad P_{\text{Cl}_2} = 0.12 \text{ atm} \quad \text{إذا}$$

وإذا علم ان K_p تزداد بمقدار كل درجة حرارة

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R T^2}$$

$$0.015 = \frac{\Delta H^{\circ}}{8.314 \times (473)^2}$$

$$\therefore \Delta H^{\circ} = 27.9 \text{ kJ}$$

وبالنسبة لإيجاد قيمة ΔG°

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= 8.319 \times 2.303 \times \log 0.1 \\ &= 9.057 \text{ kJ} \end{aligned}$$

وبالنسبة لإيجاد قيمة ΔS°

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} = \frac{27.90 - 9.057}{473} = 39.83 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

١٣ - ماهو مقدار قيمة التغير في المحتوى الحراري لتفاعل يزداد بمقدرا الضعف من ٢٧°C الى ٣٢°C .

الحل

من معلومية ضعف قيمة الثابت من ارتفاع درجة الحرارة . ومن القانون

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta H}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right]$$

$$\log 2.0 = \frac{-\Delta H}{2.303 \times 8.314} \times - [0.0001089]$$

$$\Delta H = 52.928 \text{ kJ mole}^{-1}$$

مسائل محلولة على المحاليل

١ - عند درجة ٥٠°م كان الضغط البخاري للماء ٩٢,٥ مم زئبق . وعند إضافة كمية من سكر أصبح الضغط الكلي ٨٨,٣ مم زئبق . وكانت نسبة الكسر المولي ٩٦٪ . احسب معامل النشاطية للماء .

الحل —

من قانون راؤولت عن للمحاليل غير المثالية

$$a = P/P' = \frac{88.3}{92.5} = 0.95459$$

وعليه فإن الكسر المولي

$$f = 0.95459 / 0.96 = 0.99479$$

٢ - احسب الضغط البخاري لمخلوط من ٢٥ جرام خلاص الايثايل و ٥٠ جرام لبروبيلات الايثايل عند درجة حرارة ٢٠°م . إذا علم أن الضغط البخاري لهما في الحالة النقية ٩,٧٠٦ ك نيوتن/م^٢ ، ٣,٦٩٣ ك نيوتن/م^٢ على التوالي عند نفس درجة الحرارة السابقة .

الحل —

لإيجاد الكسر المولي لأحد المكونات ، ونطبق قانون راؤولت وهو

$$P_i = \chi_i P'_i$$

$$\chi_A + \chi_B = 1 \quad \text{إذا علم أن}$$

$$\begin{aligned} \chi_A &= \frac{W_A / M_A}{W_A / M_A + W_B / M_B} = \frac{25/88}{25/88 + 50/102} \\ &= \frac{0.284}{0.284 + 0.4901} = 0.3668 \end{aligned}$$

$$\therefore \chi_B = 1 - 0.3668 = 0.6332$$

∴ الضغط البخاري لكل منهما في المخلوط

$$P_A = \chi_A P'_A = 0.3668 \times 9.706 = 3.560 \text{ KN/m}^2$$

$$P_B = \chi_B P'_B = 0.6332 \times 3.693 = 2.3376 \text{ KN/m}^2$$

$$P_{\text{Total}} = 2.3376 + 3.560 = 5.8976 \text{ KN/m}^2$$

٣ - إذا كان الضغط الكلي لمزيج من البنزين والطورلين ٢٨٠ مم زئبق وكانت النسبة للمركبتين ٢ مول : ٣ مول لكل منهما علي التوالي وعند تساوي كل منهما في المزيج كان الضغط ٣٠٠ مم زئبق . احسب الضغط البخاري لكل منهما .

الحل

إذا علم أن الكسر المولي للبنزين ٠,٤ والكسر المولي للطورلين ٠,٥ ومن قانون راؤولت

نحصل على :

$$280 = 0.4 (P'_B - P'_A) + P'_A$$

$$300 = 0.5 (P'_B - P'_A) + P'_A$$

وبحل المادلتين مع بعضهما على هذه الصورة

$$280 = 0.4 P'_B - 0.4 P'_A + P'_A$$

$$280 = 0.4 P'_B - 0.6 P'_A$$

$$\frac{280 - 0.4 P'_B}{0.6} = P'_A \quad A$$

$$300 = 0.5 P'_B - 0.5 P'_A + P'_A \quad \text{وكذلك}$$

$$300 = 0.5 P'_B - 0.5 P'_A$$

$$\frac{300 - 0.5 P'_B}{0.5} = P'_A \quad B$$

وبتساوي المادلتين (B, A) نحصل على :

$$\frac{300 - 0.5 P'_B}{0.5} = \frac{280 - 0.4 P'_B}{0.6} = P'_A$$

$$\therefore P'_B = 399.20 \text{ mm Hg.}$$

وبالتعويض عن قيمة P'_B فإن P'_A تكون

$$P'_A = 200.533 \text{ mm Hg.}$$

٤ - احسب الوزن الجزيئي لمادة عدد جراماتها ٢٥,٩٧ جرام مذابة في ماء ٥٠٠ جرام من المغطيات الاتية : الضغط البخاري الكلي عند درجة حرارة ٢٥° م ، ١٧,٤٢ مم زئبق إذا علم أن الضغط البخاري للماء هو ١٧,٥١ مم زئبق .

الحل —

من معادلة الضغط البخاري الإنخفاضي

$$\Delta P = P^\circ \frac{W_B \times M_A}{W_A \times M_B}$$

بفرض أن W_B/M_B مهملة من العلاقة

$$\Delta P = P^\circ \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A + W_B / M_B}$$

$$17.5 - 17.42 = 17.51 \frac{25.97 \times 18}{500 \times M_B} \quad \text{وبالتعويض}$$

$$\therefore M_B = 204.63$$

٥ - إذا علم بأن درجة الانصهار لكل من حمض البنزويك والكحول الايثيلي هما ١٢٢° م - ١١٤° م على الترتيب وحرارة التكوين (ΔH_f) هما ١٦,٧٣ و ٨,٣ ك جول مول^{-١} على التوالي . احسب حاصل إذابة حمض البنزويك في الكحول عند درجة حرارة ٢٧° م . بفرض ان المحلول المتكون مثالي . ودرجة الحرارة الاذابة ١٢٧° م . .

الحل —

(ΔH_f) - يعتبر التغير في المحتوى الحراري للانصهار

ومن العلاقة

$$\ln (\chi_s) = \frac{-\Delta H}{R} \left[\frac{-T_1 + T_2}{T_2 T_1} \right]$$

حيث ان كلا من T_2, T_1 تمثل درجة التجمد للحمض وقيمة الكسر المولي واحدة ،

والدرجة التي عنها تحدث الاذابة . وبالتعويض .

$$\log (\chi_s) = \frac{-16730}{8.314 \times 2.303} \left[\frac{-300 + 400}{300 \times 400} \right]$$

$$= -0.728$$

$$\chi_s = 0.1870$$

٦ - أحسب الوزن الجزيئي للكبريت إذا علم أنه عند إذابة ٠,٩٧٢٨ جرام من الكبريت في ٥٤,٢٣٢ جرام من النفثالين وجدت درجة التجمد تقل بمقدار ٠,٤٨٦ °م، علماً بأن درجة التجمد للنفثالين هي ٨٠,٢٢ °م، ودرجة الانصهار ١٤٩ جول/ جرام .

الحل —

من القانون

$$K_f = \frac{RT^2}{\Delta H_f}$$

بالتعويض

$$K_f = \frac{8.314 \times (80.22 + 273)^2}{149 \times 10^3}$$

$$K_f = 6.961$$

ومن العلاقة الآتية

$$\Delta T = K_f m_2$$

ومن العلاقة

$$\Delta T = K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_2} \quad (\text{الانخفاض في درجة التجمد})$$

حيث M_2, W_1, W_2 . وزن كل من الكبريت والنفثالين ، M_2 الوزن الجزيئي للكبريت إذا بالتعويض .

$$0.486 = 6.961 \times \frac{0.9728}{54.232} \times \frac{1000}{M_2}$$

$$\therefore M_2 \times 26.356 = 6780.416$$

$$M_2 = 257.2627$$

حيث M_2 تمثل الوزن الجزيئي للكبريت المجمع وعليه $257.26 \div 32 = 8.039$ أي أن الكبريت ثنائي الشكل .

٧ - من المعلومات الآتية :

١ - قيمة الضغط البخاري للماء النقي ٢٣٣٨ نيوتن/م^٢ .

٢ - الحجم المولاري 18.03 سم^3 .

٣ - الضغط البخاري لمزيج من الماء والميثانول 2334 نيوتن/م^2 .
أحسب الضغط الأسموزي للمادة المذابة عند 20° م .

الحل

من العلاقة الآتية :

$$V \times \pi = 2.303 RT \log P_1 / P_2$$

حيث القيم (V) - الحجم الجزيئي المولاري ، T - الدرجة المطلقة ، P_2 , P_1 الضغط البخاري للمحلول والمذيب على الترتيب .

$$\pi \times 18.03 \times 10^{-3} = 2.303 \times 8.314 \times 293 \log \frac{2338}{2334}$$

$$\therefore \pi = 231.391 \text{ KN/m}^2.$$

٨ - من المعلومات الآتية :

١ - وزن المادة العضوية الجزيئي ١٩٧ ، ودرجة غليانها مع الكحول 82° م ،
 161° م درجة انصهارها .

٢ - درجة الانصهار للكحول المذيب - 117° م وغليانها 80° م وثابت الغليان
للكحول ١,٢٢

أحسب ما مقدار المادة العضوية في الكحول ، وأيضا مقدار حرارة انصهار المادة
العضوية .

الحل

بفرض توجد زيادة في درجة الحرارة وهي $82 - 80 = 2^\circ \text{ م}$
وبالتالي يمكننا إيجاد المولارية (m) .

$$m = 2 / 1.22 = 1.693$$

ومن الملاحظ أن المحلول قد تشبع بالمادة العضوية وأصبح الأكثر لذا يعتبر مذيب
وليس مذاب ويتطبيق العلاقة :

$$\ln \chi_2 = \frac{-\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T_{80}} - \frac{1}{T_s} \right]$$

$$\ln \chi_2 = \frac{-\Delta H}{8.314} \left[\frac{1}{353} - \frac{1}{434} \right]$$

$$\ln \chi_2 = \frac{-\Delta H}{8.314} \left[\frac{81}{353 \times 434} \right]$$

$$\ln \chi_2 = \frac{1.64}{(1.64 + 1000)} \times 46$$

حيث ٤٦ تمثل وزن الجزيئي للكحول

$$\chi_2 = 0.0753$$

∴ بالتعويض في المعادلة

$$\log 0.0753 = \frac{-\Delta H_f}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{81}{353 \times 434} \right]$$

$$\therefore \Delta H_f = 43.070 \text{ kJ.}$$

٩ - ٣.٣ مول من كلوريد البوتاسيوم مذابة في ١٠٠٠ جرام من الماء وفي حالة اتزان عند -

١٠ ° م . أوجد نشاطية الماء في المحلول إذا علمت ان حرارة الإنصهار للجليد عند

صفر مثوي ٥٩٦٥ جول/مول .

الحل

من العلاقة

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{-\Delta H_f}{RT^2}$$

أى أن

$$\int_{\ln a=1}^{\ln a_0} d \ln a = \frac{\Delta H_f}{R} \int_{273-10}^{273} \frac{-dT}{T^2}$$

وحيث ان $\ln a_0 = 0$

$$-\ln a_1 = \frac{-\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\begin{aligned}
 -\log a_1 &= \frac{-5965}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{-10}{273 \times 263} \right] \\
 &= 0.04338 \\
 a_1 &= 0.9049
 \end{aligned}$$

١٠ - أحسب مقدار الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي على ٣٩ جرام / لتر من الماء عند درجة حرارة ٢٥ °م . [المذاب - الجلوكوز] .

الحل —

$$\pi = CRT \quad \text{قانون الضغط الأسموزي}$$

$$C = \frac{39}{180} \text{ mole}$$

$$\therefore \pi = 0.082 \times \frac{39}{180} \times 298$$

$$\pi = 5.3 \text{ atm}$$

١١ - يتجمد النفثالين في مذيب عضوي عند درجة حرارة ٧,٤ °م ويغلي عند درجة حرارة ١٤٧ °م . إذا علم أن درجة حرارة الذوبان للمذيب ١٦ °م ، ودرجة الغليان ١٣٨ °م . حرارة الانصهار للتصعيد ٣,٥ ك جول / مول عند واحد ضغط جو . فما هي حرارة الانصهار والتبخر للمذيب والكسر المولي للنفثالين في المحلول .

الحل —

من العلاقة . على حسب المحلول مركز على أساس عدم التخفيف

$$-\log \chi_2 = \frac{-\Delta H_f}{R 2.303} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] =$$

$$= \frac{-\Delta H_v}{R 2.303} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right]$$

$$\frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right]$$

$$\Delta H_f \left[\frac{8.6}{280.5 \times 289} \right] = \Delta H_v \left[\frac{9}{411 \times 420} \right]$$

$$\therefore \Delta H_v = 2.03 \Delta H_f$$

وحرارة التصلب للإنصهار

$$\begin{aligned} \Delta H_s &= \Delta H_v + \Delta H_f = 53.5 \\ &= 2.03 \Delta H_f + \Delta H_f = 53.5 \\ &= 3.03 \Delta H_f = 53.5 \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H_f = \frac{53.5}{3.03} = 17.7 \text{ k j mole}^{-1}$$

ولإيجاد الكسر المولي للمذيب

$$\begin{aligned} -\ln \chi_1 &= \left(\frac{17.7}{8.314} \right) \left(\frac{8.6}{280 \times 289} \right) = 0.226 \\ &= 0.7977 \end{aligned}$$

$$\chi_2 \quad \text{فإن} \quad 0.7977 = \chi_1 \quad \text{وبما أن}$$

$$\chi_2 = 1 - 0.7977 = 0.202$$

مسائل محلولة على الكهربية

١ - اكتب معادلات التفاعلات في هذه الخلية :



ثم اكتب تفاعلات أنصاف هذه الخلية الكهروكيميائية

الحل —



وأما تفاعل أنصاف الخلية كما يلي :



٢ - عملية اختزال لأيون الكوبلتك Co^{+3} بواسطة غاز الهيدروجين الى أيون كلوبلت Co^{+2} .

الحل —

التفاعل يمكن كتابته على هذه الصورة



وعليه فمن الملاحظ أن عملية الاختزال ستتم على الناحية اليمين (عملية الاختزال)

و على الجانب الآخر من الخلية (عملية التأكسد) وعليه .



٣ - احسب قيمة (e.m.f) القياسية E° للخلية .



مع العلم : قيمة E° لنصف الخلية $\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2} / \text{Pt}$ هي ٠,٧٧ فولت ، وصفر

فولت للناحية الأخرى .

الحل —

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_r - E^\circ_L = 0.77 - 0 = 0.77 \text{ volt}$$

وباستخدام قانون علاقة الطاقة الحرة ΔG° والطاقة الداخلية للخلية . نجدها سالبة مما يدل على أن سريان الخلية يسير بصورة تلقائية في اتجاه اختزال الحديد الى حديدوز كما يلي :

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ$$



٤ - اكتب المعادلات الخاصة بكل من : تفاعلات الأقطاب ، التغير الحاصل في الخلية تبعاً لانتقال الأيدروجين ثم التفاعل التام للخلية . ثم احسب قيمة القوة الدافعة الكهربية (E) للخلية عند ٢٠°م الآتية .



الحلـ

أولاً : تفاعل الأقطاب :



وعليه فإن التفاعل الناشئ عن انتقال الهيدروجين هو :



تفاعل الخلية التام هو



وبتطبيق معادل نرنست

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(H^{+2})}{(H^{+1})} \times \frac{(Cl^{-2})}{(Cl^{-1})}$$

وبالتعويض في المعادلة

$$E = 0 - \frac{0.05915}{2} \log \frac{(0.1)^4}{(0.01)^4}$$

$$= 0.118 \text{ volt.}$$

هـ - الخلية الكيمائية الاتية :



كان نصف الجهد لها هو

$$\text{Ag} / \text{Ag}^+ = -0.8 \text{ volt} , \text{Cd} / \text{Cd}^{+2} = 0.4 \text{ volt}$$

عند ٢٥° م . احسب مما يلي قيم E° , E لهذه الخلية عند نفس الدرجة ، اكتب معادلة التفاعل الخاصة بالتطمين الأتود والكاثود ثم اكتب المعادلة الكيمائية كاملة . وإذا كانت E° لا تتغير مع درجة الحرارة وأنها إذا كانت (E) اكبر أو أصغر أو لا تتغير عند درجة ٣٥° م .

الحل

لحساب (E) :

$$E = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - E^\circ_{\text{Cd}/\text{Cd}^{+2}} - \frac{2.303 \times 8.314}{2 \times 96500} \log \frac{(\text{Ag}^+)^2}{(\text{Cd}^{+2})}$$

$$= (-0.8 - 0.4) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \log \frac{(0.04)^2}{(0.016)}$$

$$= -1.2 + 0.0295$$

$$E = -1.2 + 0.0295 = -1.17 \text{ volt}$$

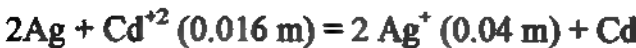
وعليه فإن (E°) هي

$$E^\circ = 0.8 - 0.4 = -1.2 \text{ volt}$$

وبالنسبة لتفاعل الأقطاب



وبالنسبة التفاعل التام هو :



وبالنسبة لعملية التوازن

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln k$$

$$-nFE' = -RT \ln K$$

$$\log K = \frac{2 \times 96500 \times (-1.2)}{2.303 \times 8.314 \times 298.16} = -40.568$$

$$K = -2.703 \times 10^{-41}$$

٦ - عين مقدار (e.m.f) للخلية الآتية عند درجة حرارة ٢٥°م



إذا علم أن حاصل الإذابة لكلوريد الفضة 1.56×10^{-10} . وكان معامل النشاطية

Activity coefficient لكل من نترات الفضة ، كلوريد البوتاسيوم 0.77 و 0.734 .
لمحلول 0.1 ع .

الحل —

تعتبر هذه خلية من خلايا التركيز وبدون انتقال المحاليل ، وعليه تكون أقطابها عكسية
نسبة الى ايون الفضة المشترك وعليه فإن القوة الدافعة الكهربية هي :

$$E = \frac{2.303RT}{n \times F} \log \frac{a_2}{a_1}$$

وأن $a_2 = 0.734 \times 0.1$ ، بينما (a_1) يستدل عليها من المعادلة الحاصل
بالحاصل الاذابة ($a_{\text{Ag}^+} = a_1$) .

$$K_{(s)} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_1 \times 0.1 \times 0.77 = 1.56 \times 10^{-10}$$

$$\therefore a_1 = 20.20 \times 10^{-10} \text{ molar}$$

ويمكن إهمال أيون الكلوريد للمح الفضة المشترك

$$v_+ = v_- = v_{\pm}$$

حيث $v =$ تمثل معامل النشاطية

وبالتعويض بالقيم المعطاه نحصل على (E) من المعادلة السابقة

$$E = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96500} \log \frac{0.1 \times 0.734}{20.26 \times 10^{-10}}$$

$$E = 0.264 \text{ volt}$$

٧ - خلية مكونة من :



عين كل من ١ - التفاعل المصاحب لكل من القطب الموجب والسالب ، وكذلك تفاعل الخلية التام ، ٢ - معامل النشاطية لتركيز ٣ مولار من يدا . إذا علم أن (E) عند ٣ مولار قيمتها - ٠,٤١ فولت ، وعند تركيز 10^{-4} مولار تصبح قيمتها - ٠,٩٧ فولت وأيضا مقدار حاصل الإذابة للمح AuI إذا كانت E° لهذا التفاعل $\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^+ + e$ قيمتها - ١,٦٨ فولت . عند درجة حرارة 25°C .

الحل —

التفاعل المصاحب للقطب الموجب



وبالنسبة للقطب السالب



وبالنسبة للتفاعل التام للخلية



ومن معادلة نيرنست يمكن معرفة E

$$E = E^\circ - 0.059 \log \frac{1}{[\text{M}^+][\text{I}^-]} - 0.059 \log \frac{1}{(\nu_{\text{H}^+})(\nu_{\text{I}^-})}$$

$$\begin{aligned} -E^\circ &= -E + 0.118 \log (M) + 0.118 \log \nu_{\pm} \\ &= -(-0.97) + 0.118 \log 10^{-4} = -(0.41) + 0.118 \log 3 \\ &\quad + 0.118 \log \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

$$\therefore \log \gamma_{\pm} = 0.0316 / 0.118$$

$$\gamma_{\pm} = 1.856$$

وبالنسبة لمقدار حاصل الإذابة وتطبيق قانون نيرنست

$$E = -1.68 - 0.059 \log \frac{[\text{Au}^+]}{10^{-4}}$$

$$E = -1.68 = 0.059 \log \frac{k_{sp}}{10^{-4} \times 10^{-4}}$$

ويرجع هذا التعميخ إلى أن

$$(Au^+) = k_{sp} / (I^-) \quad , \quad k_{sp} / 10^{-8} = 10^{-12}$$

$$\therefore k_{sp} = 10^{-20}$$

٨ - تفاعل خلية لها قيمة (e.m.f) E° تساوي ٠,٢٦٧٦ فولت عند 25°C فإذا كانت معامل تغير القوة الدافعة الكهربية (E°) مع الحرارة أى $(\partial E^\circ / \partial T)$ قيمتها 3.19×10^{-4} فولت/°م أوجد قيمة ΔH° ، ΔG° ، ΔS° إذا علم أن الخلية تفاعلها هي:



الحل

التغير في عدد المولات لهذا التفاعل يساوي ٢

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

$$= -2 \times 96500 \times 0.2676$$

$$= -51.65 \text{ kJ}$$

وبالنسبة لحساب قيمة ΔH° . أنظر الى هذه العلاقة

$$\Delta H^\circ = -nf \left[E^\circ - T \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$\therefore \Delta H^\circ = -2 \times 96500 [0.2676 + 298 \times 3.19 \times 10^{-4}]$$

$$= -69.993 \text{ kJ/}^\circ\text{K}$$

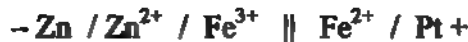
وعلى أى حال فإن ΔS° تعطي بهذه العلاقة :

$$\Delta S^\circ = -nf \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p$$

$$= 2 \times 96500 (-3.19 \times 10^{-4})$$

$$= 61.567 \text{ kJ mole}$$

٩ - ماهو تفاعل الخلية الآتية :



إذا علمت ان القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) لهذه الخلية هي ١,٥٣ فولت عند

٢٥°م وإذا كانت القوة الدافعة الكهربائية تصبح ١,٥٥ فولت عند ٥٠°م .

ب - أحسب قيمة كل من ΔS° ، ΔG° ، ΔH° .

الحلـــــــــــــــــ

التفاعل التام لهذه الخلية



وعند حساب الدوال الترموديناميكية أولا الطاقة الحرة ΔG° من هذه العلاقة

البسيطة

$$\Delta G^\circ = -nF E^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times 1.53 = -295.3 \text{ kJ / mole}$$

ولا ننسى يجب معرفة المعامل الخاص بدرجة الحرارة لإيجاد القيم ΔS° أو ΔH°

وهي $\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_P$. وكما أننا نفترض أن ΔH° أو ΔS° لا يتغيران مع تغير الحرارة .

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_P = (1.55 - 1.53) / (50 - 25) = 8.0 \times 10^{-4} \text{ volt/K}$$

وبالتعويض

$$\Delta S^\circ = - \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial T} \right) = n F \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)$$

$$= 2 \times 96500 \times 8.0 \times 10^{-4} = 0.1544 \text{ kJ / mole}$$

ولحساب ΔH° فإنه يمكننا كتابة المعادلة الآتية

$$\Delta S^\circ = - \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

$$\therefore \Delta H^\circ = -248 \text{ kJ / mole}$$

١٠ - إذا علم ان قيمتا الجهد القياسي للخلية الآتية :



هما ٠,٧٧ فولت و ٠,١٥ فولت على التوالي . فما هو التعبير الدال على ذلك ؟

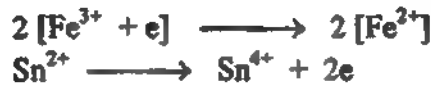
الحل —

لذلك يجب تعديل هذه الخلية على هذا النحو



حيث ان القيمة ٠,١٥ أقل من ٠,٧٧ فولت عند درجة حرارة ٢٥°م ويكتب تفاعل

الخلية على هذا النحو



وبالجمع



وعليه فإن ثابت الاتزان هو حاصل ضرب تركيز المواد الناتجة على حاصل ضرب

تركيز المواد المتفاعلة كما يلي :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \times [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \times [\text{Sn}^{2+}]}$$

وبالتعويض في المعادلة الآتية

$$E_{(r)}^{\circ} - E_{(l)}^{\circ} = \frac{2.303RT}{nF} \log K$$

$$0.77 - 0.16 = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \log K.$$

$$K = 9.139 \times 10^{20}$$

١١ - عين كل مما يلي:

١ - تفاعل كل من الأقطاب والخلية التام ، ٢ - قيمة E° عند درجة حرارة ٢٥°م . إذا

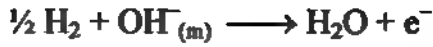
علم أن قيمة e.m.f تساوي ٠,٩٢٤ فولت ، ٣ - إذا كانت ΔH لتفاعل هذه الخلية

الآتية هو - ١٤٧ ك جول . احسب قيمة (E) عند ٣٥°م .

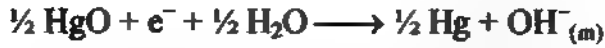


الحل —

تفاعل الكاثود (الموجب)



تفاعل الأنود (المسالب)



ويجمع المعادلتين ليعطيا التفاعل التام : كما يلي



ومن الملاحظ أن مواد هذه الخلية في حالة نقية وعليه فإن

$$E^\circ = E = 0.924 \text{ volt}$$

وحيث أن $\Delta H = -147$ ك جول .

$$\therefore T\Delta S = \Delta H - \Delta G = \Delta H - (-nFE)$$

$$= -147 + (1 \times 96500 \times 0.924) / 1000$$

$$T\Delta S = -57.834 \text{ kJ.}$$

$$\Delta S = \frac{-57.834}{298.15} = -0.19397 \text{ k joule}$$

ولحساب ΔG° عند درجة ٣٥°م أيضا نستخدم هذه العلاقة

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= -147 - (-0.19397 \times 308.15)$$

$$= -87.228 \text{ kJ.}$$

وكذلك لحساب (E) عند ٣٥°م نستخدم هذه العلاقة

$$\Delta G = -nFE$$

$$-87.228 \times 10^3 = -1 \times 96500 \times E$$

$$\therefore E = 0.9039 \text{ volt.}$$

ملاحظة هذه الأمثلة مكتوبة على النظام الإنجليزي:

١٢ - احسب عدد الجرامات من غاز الكلور التي يمكن أن تنتج بواسطة التحليل الكهربائي لمصهور (NaCl) . عند إمرار تيار شدته ١٠,٠ أمبير لمدة ٥ دقائق .

الحل —

أولا : باستخدام هذه المعادلة

$$A \text{ mper} \times \text{time} = \text{coulombs}$$

$$10 \times 5 \text{ min} \times 60 = 3000 \text{ coulombs}$$

$$\therefore \frac{3000}{96.500} \frac{\text{coulombs}}{\text{faradays}} = 0.0310 \text{ faraday}$$

وعليه فإن تفاعل النصفى للخلية



وبالتالي لتكوين واحد مول من الكلور يتطلب بالتالي (٢) فاراداي . وبالتالي فإن

٠.٠٣١٠ فاراداي تنتج :

$$0.0311 \text{ faraday} \times \frac{1 \text{ mole Cl}_2}{2 \text{ Faraday}} = 0.056 \text{ mole of Cl}_2$$

$$0.0156 \text{ mole} \times \frac{70.0 \text{ g of Cl}_2}{1 \text{ mole of Cl}_2} = 1.11 \text{ gm of Cl}_2$$

١٣ - باستخدام الخلية الاتية :



١ - اكتب تفاعلات أنصاف الخلية ، ٢ - احسب جهد الخلية عند ٢٥°م

الحل —

تفاعل نصف الخلية (المصعد) - أكسدة - الأنود



تفاعل نصف الخلية (المهبط) - اختزال - الكاثود



وتفاعل الخلية الكلي



وبالتالي قيمة الجهد الكلي للخلية

$$E^{\circ} = 0.7618 + 0.337 = 1.0988 \text{ Volt}$$

١٤ - ارسم الخلية التي يتم التفاعل بها على النحو التالي :



نصف التفاعل الخلية (المصعد) - الأنود - عملية أكسدة



تفاعل نصف الخلية (المهبط) - الكاثود - عملية اختزال



وعليه فإن الشكل لرسم الخلية هو



١٥ - احسب جهد الخلية وكذلك تفاعلاتها عند الأقطاب ثم احسب التغير في الطاقة

الحررة للخلية الآتية باستخدام القيم القياسية من الجدول المعد لذلك : [القوة الدافعة الكهربائية].



الحلـــــــــــــــــ

تفاعل نصف الخلية (المصعد) - الأنود - عملية الأكسدة



وعند المهبط (الكاثود) - اختزال



إذا تفاعل الخلية الكلي



ويكون الجهد الكلي للخلية هو

$$E^{\circ} = -1.25 + 0.267 = -0.983 \text{ V}$$

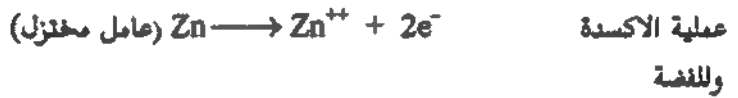
ويمكن حساب الطاقة الحرة من العلاقة

$$\Delta G = -n F E^{\circ} = (-2) (96.50) (-0.983) \\ = 189.719 \text{ j.}$$

١٦ - احسب جهد الخلية الاتية (Zn / Zn⁺⁺) ، (Ag / Ag⁺) . مع كتابة معادلة أنصاف الخلية وكذلك التفاعل الكلي للخلية . إذا علم أن الجهد القياسي للأقطاب
 $\text{Ag} / \text{Ag}^+ = -0.799 \text{ v}$, $\text{Zn} / \text{Zn}^{++} = 0.763 \text{ v}$.

الحلـ

من الملاحظ أن جهد قطب الزنك اكثر إيجابية من جهد قطب الفضة وعليه فإن التآين يصبح من جانبة وتصبح عملية الأكسدة من ناحيته .



ولتعاادل المعادلة يضرب في (٢) بالنسبة للفضة ويكون التفاعل الكلي للخلية



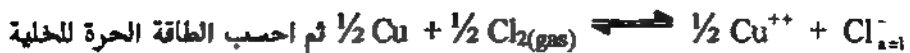
١٧ - احسب التفهر في الطاقة الحرة عندما يتحلل من خلية أقطابها خارصين - نحاس جزئ جرامي من الخارصين مستعينا بالتفاعل الاتي :



الحلـ

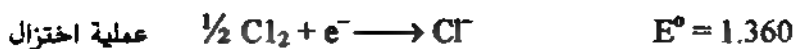
$$\Delta G = -n F E = -2 \times 96500 \times 1.107 \\ = -213.651 \text{ k j / mole} \\ = \frac{213.651}{4.2} = -50.869 \text{ k. cal/mole}$$

١٨ - ارسم الخلية التي تفاعلها هو :



الحلـ





ملاحظة إذا كتبت التفاعلات على هذا الشكل فتكون الخلية هي :



فتكون E° الكلية هي

$$E^\circ = 0.337 + 1.360 = 1.023 \text{ v}$$

وتكون الطاقة الحرة القياسية هي

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -n F E^\circ = -1 \times 96500 \times 1.023 \\ &= -9819.5 \text{ j} \end{aligned}$$

١٩ - إذا كان رسم الخلية الآتية هو :



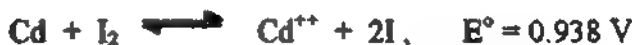
١ - اكتب تفاعل الخلية النصفي

٢ - التفاعل الكلي للخلية

٣ - احسب الجهد الكلي للخلية

٤ - وأخيرا الطاقة الحرة

الحل



ملاحظة : إذا كانت الخلية تعمل عند 25°C والنشاطية $a = 1$

إذا الخلية في الحالة القياسية

وعليه فإن جهد الخلية = الجهد القياسي وهو ٠,٩٣٨ فولت

٢٠ - احسب ثابت الاتزان للتفاعل التالي :



الحلـ

بالنسبة لتفاعل انصاف الخلية يتم كالتالي :



وبذلك يمكن إيجاد ثابت الاتزان كما يلي :

$$\Delta E^\circ = (E_c^\circ - E_s^\circ) = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

وبالتعويض

$$= (1.51 - 0.771) = \frac{8.314 \times 298}{5 \times 96.500} \times 2.303 \log K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = 62.4915$$

$$\therefore K_{eq} = 3.1015 \times 10^{62}$$

٢١ - من الخلية الاتية :



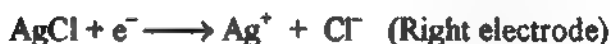
احسب قيمة الطاقة الحرة ΔG° ، الانتالبي ΔH° ، الانتروبي ΔS° إذا كانت

القوة الدافعة الكهربائية للخلية هو ٠.٢٢٢٤ فولت عند درجة حرارة ٢٥° م . إذا علم أن

المعامل الحراري هو - ٠,٠٠٠٦٤٥ فولت/ درجة .

الحلـ

تفاعل أنصاف هو



إذا تفاعل الخلية الكلي



$$\therefore \Delta G^\circ = -n F E^\circ = (-1) (96.50) (-0.2224)$$

$$= -21.460 \text{ kJ.}$$

$$\Delta S^{\circ} = \left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial t} \right) = (1) \times 96500 \times - (0.000645) \\ = - 62.24 \text{ j / deg} = - 0.06224 \text{ kj/deg}$$

وتكون

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta H^{\circ} = - 21.460 + 298 \times - 62.24 \times 10^{-3}$$

$$\Delta H^{\circ} = - 40.007 \text{ k j.}$$

مسائل محلولة

على الكهرمية والتوصيل الأيوني

١ - إذا كانت مقاومة خلية لمحلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه ٠,١ ع ومحلول من نترات الفضة تركيزها ٠,١ ع هما ٣٠٧,٦٢ أوم ، ٣٦٢,٦٥ أوم على الترتيب عند درجة حرارة ٢٥° م . وإذا كان التوصيل النوعي لكلوريد البوتاسيوم لنفس التركيز هو ٠,١٢٨٦ سم^{-١} أوم^{-١} عند نفس الدرجة من الحرارة . احسب كل من ثابت الخلية ، التوصيل النوعي المولاري لنترات الفضة . بفرض إهمال التوصيل النوعي للماء .

الحلــــــــــــــــ

من القانون

$$r = \rho \frac{\ell}{A}, \quad \rho = \frac{1}{k} \times \mu$$

حيث أن (r) - المقاومة ، ρ - المقاومة النوعية ، ℓ = طول الخلية ، A

المساحة ، k - التوصيل النوعي ، μ - ثابت الخلية إذا بالتمويض

$$307.62 = \frac{1}{0.01286} \times C$$

$$C = 3.9559 \text{ cm}^{-1} \quad \therefore \text{ ثابت الخلية هو}$$

ولإيجاد التوصيل النوعي المولاري Λ لمحلول نترات الفضة من هذه العلاقة مع

الأخذ في الاعتبار ثابت الخلية . بالتمويض في العلاقة الأولى في حالة النترات

$$362.65 = \frac{1}{k} \times 3.9559$$

$$\therefore k = 0.010908$$

التوصيل النوعي

ومن العلاقة

$$\Lambda = 10^3 k / C$$

والتعويض في المعادلة علما بأن C - التركيز لنترات النضة

$$\Lambda = \frac{103 \times 0.010908}{0.1} = 109.08 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

٢ - إذا كان التوصيل النوعي لمحلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه ٠,١ ع هو ٠,٣٨٢ أوم^{-١} سم^{-١} ، 0.2 M HCl . أوجد قيمة التوصيل المولاري للأيون H⁺ إذا علم أن قيم K⁺ , Cl⁻ هما ٧٤ ، ٧٦ على التوالي .
الحلـ

من القانون

$$k = \sum_i \frac{C_i \lambda}{1000}$$

وعند التعميـض

$$0.0382 \times 1000 = 0.1 \times 74 + 0.3 \times 76 + 0.2 \times \lambda_{H^+}$$

$$\therefore \lambda_{H^+} = 40$$

٣ - خلية توصيل بها محلول ٠,٢ مولار من كلوريد البوتاسيوم مقاومتها ٢٥٠ أوم عند درجة حرارة ٢٥° م بينما محلول آخر من هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه ٦ × ١٠^{-١} مولار مقاومتها ١٠٠ أوم . فإذا وجدت الاتصالية لكلوريد البوتاسيوم عند نفس التركيز السابق هي ٠,١٢٧٧ أوم^{-١} سم^{-١} كما أن قيم التوصيل لكل من أيون الأمونيوم وأيون الهيدروكسيد هما ٧٣,٤ ، ١٩٨ على الترتيب . احسب كل من ثابت الخلية، ودرجة التحلل لمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم السابق .
الحلـ

باستخدام العلاقة

$$\mu = k \times \rho$$

حيث (ρ) ، المقاومة ، k - التوصيل النوعي ، μ - ثابت الخلية وبالتعميـض

$$\mu = 0.0277 \times 250 = 0.692 \text{ cm}^{-1}$$

ومن إيجاد قيمة [k] لنفس الخلية السابقة

$$k = \frac{0.692}{10^5}$$

وبالتعميـض في المعادلة لإيجاد التوصيل الظاهري

$$\Lambda_{app} = 1000 k / C$$

$$\Lambda = \frac{1000 \times 0.692}{6 \times 10^{-5} \times 10^{+5}} = 115.340 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

وبالنسبة لنسبة التفكك لهيدروكسيد الأمونيوم (α)

$$\alpha = \frac{\Lambda}{73.4 + 198} = \frac{115.34}{271.4} = 0.42498$$

٤ - أوجد قيمة المقاومة النوعية لحمض البروبيونيك تركيزه ٠,١ مولار علما بأن قيم التوصيل عند التركيز لأيون الأيدروجين ٣٤٩٠٨ ولأيون البروبيونات ٣٥٠٨ وأن ثابت التفكك للحمض 1.34×10^{-5} عند درجة حرارة ٢٥° م .

الحل —

ثابت التفكك للحمض بالقانون - أوستفالد

$$k = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

وبما أن (α) صغيرة جدا يمكن إختصار العلاقة الى $k = \alpha^2 C$ إذا

$$\alpha^2 = k / c = \frac{1.34 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.34 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 0.01157$$

وبالنسبة للتوصيل المولاري

$$\Lambda_0 (\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}) = \lambda^0_{\text{H}^+} + \lambda^0_{\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^-}$$

$$= 349.8 + 35.8 = 385.6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

حيث Λ_0 تعبر عن التوصيل المولاري النوعي عند مالا نهاية

ومن القانون

$$\Lambda = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \text{or} \quad \Lambda = \alpha \Lambda_0$$

وبالتعويض

$$\Lambda = 385.6 \times 0.01157 = 4.47 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

وعليه فإن المقاومة النوعية يمكن إيجادها باستخدام العلاقة الآتية :

$$\rho = \frac{1}{k}$$

أولا : يجب إيجاد قيمة (k) ثابت الاتزان

$$\Lambda = 1000 \times k / C$$

$$k = 4.47 \times 0.1 / 1000 = 0.000447 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

وبالتعويض

$$\rho = 1/R = 1/0.000447 = 2237.136$$

٥ - احسب اعداد النقل الأيوني لكل من أيون الهيدروجين وأيون الكلور لمحلول من كلوريد الهيدروجين في خلية كهربية . فوجد أن محلول القطب المحب لأيون الكلور يحتوي على ٠,١٧٧ جرام من أيون الكلور قبل التحليل و ٠,١٦٣ جرام بعد عملية التحليل . علما أنه قد تم ترسيب ٠,٢٥٠٨ جرام من الفضة ..

الحل —

طبقا لقانون فاراداي . يتناسب التيار الكهربائي في خلية مع كمية المادة المترسبة من الفضة وعليه أيضا يتناسب مع أيون الكلور .

$$0.2508 \times \frac{35.5}{107.9} = 0.08251 \text{ gm}$$

والنقص في كمية الكلور بعد التحليل

$$0.014 \text{ gm} = (0.163 \text{ التحليل}) - (0.177 \text{ قبل التحليل}) .$$

$$\frac{\text{مقدار النقص لأيون الكلور}}{\text{كمية التيار التي تمر في}} = (t-) \text{ وعليه فإن}$$

$$t^- = \frac{0.014}{0.08252} = 0.17$$

وبالنسبة لأيون الأيدروجين

$$t^+ + t^- = 1 \quad \therefore t^+ = 1 - 0.17 = 0.83$$

٦ - خلية بها محلول تركيز ٠,١ مولار من RuSO_4 ، وقد استخدمت أقطاب من نفس المعدن . وقد وجد أن المحلول في الناحية الموجبة للخلية بعد امرار التيار قد زيد بضعف ما تم فقده . اكتب تفاعل الخلية . ثم احسب مقدار أعداد الحمل الأيوني Ru^{2+} . علما بأن الوزن الجزيئي للكبريتات $\text{SO}_4^{2-} = 96$ ، وللمنصر $\text{Ru} = 44$.

الحلـ

أولا : تفاعل الأقطاب (الموجب كما يلي)



وبما أن المحلول قد ازداد بمقدرا الضعف في القسم الموجب مقدار الفقد . وهو ما

يعبر عنه بالفاراد (أنها تساوي ٢) . وعليه

$$\frac{44 \times 2}{140} = t^{-} ; (t^{-} + t^{+}) = (96 + 44) = 140$$

$$\therefore t^{-} (140) = 88$$

$$\therefore t^{-} = 0.628$$

$$t^{+} + t^{-} = 1$$

$$\therefore t^{+} = (1 - t^{-}) = 1 - 0.628 = 0.37$$

للأيون الموجب .

٧ - إذا علم أن التوصيل لمحلول هو ٨٣,٥ أوم^{-١} سم^{-١} . تركيزه ٠,١ مولياري وإذا كانت

نسبة تفكك هذا الملح ٩٢٪ وكان اعداد الحمل لأيون الموجب ٠,٤٥ . أحسب مقدار

الانتقال لكل من أيوني الموجب والسالب .

الحلـ

التوصيل المولاري لمحلول معين يمكن كتابته كالتالي

$$\Lambda = \alpha F u_{+} + \alpha F u_{-}$$

حيث (α) - التفكك ، F - الفاراداي ، u_{+} و u_{-} يمثلان حركة الأيون الموجب

والسالب على التوالي .

وبالنسبة لقيمة التوصيل للأيون الموجب

$$\lambda_{+} = t^{+} \times \Lambda$$

$$= 0.45 \times 83.5 = 37.575 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعليه بالنسبة للأيون السالب

$$\lambda_{-} = t^{-} \times \Lambda = 0.55 \times 83.5 = 45.925$$

وعند إيجاد قيمة الانتقال باستعمال هذه العلاقات

$$\lambda_+ = u^+ \alpha F, \quad \lambda_- = u^- / \alpha F$$

إذا

$$\lambda_+ = 37.575 / 0.92 \times 96500 = 4.232 \times 10^{-4} \text{ volt}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda_- = 45.925 / 0.92 \times 96500 = 5.17 \times 10^{-4} \text{ volt}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

٨ - محلول من كلوريد الليثيوم تركيزه ٠,١ ع . أمرر تيار كهربى شدته واحد امبير فى خلية مقطعا ٢ سم^٢ . احصب سرعة الأيون الموجب إذا علم أن التوصيل النوعى لكل من أيون الليثيوم وأيون الكلور على التوالي ٤٠ ، ٧٥ أوم^{-١} سم^٢ .
الحل—

مكافئ واحد امبير لكل ثانية يمكن إيجاده على هذه الصورة

$$\frac{1}{96500} = 1.036 \times 10^{-5} \text{ equiv. Sec}^{-1}.$$

إذا مقدار شدة التيار والتي يحملها أيون الليثيوم

$$40 / 115 \times 1.03 \times 10^{-5} = 3.6034 \times 10^{-6} \text{ eq.sec}^{-1}.$$

ولحساب سرعة الأيونات من المعادلة وهى

$$\text{شدة التيار} = \text{سرعة الأيونات} \times \text{مكافئ التيار سم}^{-٢} \times \text{المساحة}.$$

$$\frac{\text{شدة التيار}}{\text{مكافئ التيار} \times \text{المساحة}} = \text{سرعة الأيونات}$$

$$\text{speed of current} = \frac{3.58 \times 10^{-6}}{0.1 \times 10^{-3} \times 2} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ cm sec}^{-1}$$

فهرس الكتاب

الصفحة

7

1 - الباب الاول : النظرية الذرية :

مقدمة ، مقدمة تاريخية عن الذرية ، الحقائق التجريبية التي أدت الي أن الذرة لها تركيب دقيق ، خواص أشعة المهبط وتعيين النسبة ($\frac{e}{m}$) للالكترون ، تقدير شحنة الالكترون المطلق ، النظائر والماكنات ، عدد أفوجادرو ، الطيف الذري ، الاشعاعات الالكترونومغناطيسية أو الكهرومغناطيسية ، طيف ذرة الأيدروجين ، نظرية بوهر ، حساب نصف قطر الأغلفة وطاقة كل منها ، طاقة الالكترون الكلية ، معيزات نظرية بوهر ، صوب نظرية بوهر ، دي بروجلي والطول الموجي ، تجربة دافيسون وجيرمر ، مبدأ عدم التأكد لهيسنبرج ، دالة الموجة ، معادلة شرودنجر ، تطبيقات معادلة الموجة ، عدد الكم الاساسي ، عدد الكم الثانوي ، عدد الكم المغناطيسي ، عدد الكم المغزلي ، اشكال الافلاك الإلكترونية ، مبدأ الاستثناء لهاولي ، طاقة الأفلاك ، التركيب الإلكتروني للذرات ، التركيب الإلكتروني لذرة بوهر .

الجدول الدوري الحديث : جهد التأين ، العوامل التي يعتمد عليها جهد التأين ، جهد التأين التساهمي ، الميل الإلكتروني ، السالبية الكهربية للمعادن ، مقياس ميلكان للسالبية الكهربية .

الرباط الكيميائي ، الكترونات التكافؤ ، النظرية الذرية للتكافؤ ، الرباط الايوني ، عوامل تكوين الرباط الأيوني ، الصفات العامة للمركبات الأيونية ، الرباط التساهمي ، عوامل تكوين الرباط التساهمي ، الرباط التناسقي التساهمي ، الرباط التساهمي القطبي ، الرباط الأيدروجيني ، تركيبات قياسية ، الطاقة الشبكية ، أنصاف الأقطار ، ماذا تعرف عن تركيبة لويس ، مسائل محلولة ، أسئلة علي التركيب الذري .

85

2 - الباب الثاني : الحالة الصلبة:

الخواص البلورية ، التماثل أو التناقص ، محور الدوران ، مركز التماثل أو مركز الارتكاز ، تعيين تركيب الملح الصخري . أسئلة علي الحالة الصلبة .

مقدمة ، الصفات الفيزيائية ، الضغط البخاري ، قياس الضغط البخاري ، الضغط البخاري ودرجة الغليان والعلاقة ، التوتر السطحي ، خاصية الأنبوبة الشعرية ، قياس التوتر السطحي : خاصية الارتفاع في الأنبوبة ، طريقة الميزان الالتوائي ، طريقة التنقيط ، تطبيقات الباركور ، لزوجة السوائل ، قياس اللزوجة ، علاقة اللزوجة والحرارة ، علاقة اللزوجة والتكوين ، جهاز قياس الانكسار ، قياس معامل الانكسار ، جهاز آبي ، جهاز بول فريش ، العلاقة بين معامل الانكسار والتكوين ، الضوء فوق العادي ، النشاط الضوئي ، قياس النشاط الضوئي ، علاقة النشاط الضوئي والتركيب ، ثابت العزل الكهربائي ، عزم الاقطاب ، العزم القطبي ، إيجاد العزم للأقطاب ، طريقة علاقة البخار بالحرارة ، طريقة الانكسار ، التحقق من المركبات المفصولة ، استخدام هذه الطريقة لتحقيق تجسيم المركبات المائلة الجزيئات ، أسئلة علي باب السوائل .

قانون بويل ، قانون شارل ، القانون العام للغازات ، ثابت الغاز ، قانون الحجم الثابت ، إيجاد قيمة الثابت العام للغازات ، قانوني دالتون للضغوط الجزئية ، قانون جراهام للانتشار ، النظرية الحركية للغازات ، المعادلة الحركية للغازات ، اشتقاق قوانين الغاز المثالي ، السرعات الجزيئية ، الطاقة الكينماتيكية للانتقال ، متوسط المسار الحر ، قطر التصادم ، هدد الصدمات ، الحيود عن سلوك الغاز المثالي ، معادلة فاندرفال ، مدى صلاحية فاندرفال ، خصومة سلوك الأيدروجين ، المنحنيات الايزوثيرمالية ، التطبيقات ، التجربة العملية لتحديد الثوابت الحرجة ، اسالة الغازات ، طريقة بكتيت ، طريقة كلود ، أسئلة علي باب الغازات .

مقدمة ، مخاليط غاز في غاز ، محاليل السوائل في السوائل ، المحاليل الميثالية ، المحاليل الحقيقية ، نظرية التقطير الجزئي للمحاليل ، للمخاليط الازوتروبية ، عمود التجزئة ، عمود التجزئة العملي ، سائل جزئية الامتزاج ، السوائل عديمة الامتزاج ،

محاليل الملب في السوائل ، منحنيات الاذابة ، حرارة المحلول ، الخصائص التجميعية للمحاليل المخففة ، الانخفاض في الضغط البخاري ، ايجاد الانخفاض ، في الضغط البخاري ، ارتفاع درجة الغليان للمحلول ، طرق ايجاد الارتفاع في درجة الغليان ، الانخفاض في نقطة التجمد للمحلول ، حساب الوزن الجزيئي من الانخفاض في نقطة التجمد ، ايجاد نقطة الانخفاض في درجة التجمد عملها ، الاوزان الجزيئية غير السوية ، مواد تأخذ صفة التفكك ، الضغط الاسموزي ، فرق الطاقة الحرة ، المحاليل المتساوية التوتر ، قياس الضغط الاسموزي ، نظرية فانت هوف ، أسئلة علي باب المحاليل .

6 - الباب السادس : الديناميكا الحرارية :

231

مقدمة ، تعريفات للمصطلحات الديناميكا الحرارية ، نظريات الديناميكا الحرارية والقوانين ، تعريفات لأنظمة الديناميكا الحرارية ، القانون الاول للديناميكا الحرارية ، تطبيقات القانون الاول للديناميكا الحرارية ، اقصى شغل لتمدد غاز عند ثبوت الحرارة ، الانثالبي ، السعة الحرارية .

7 - الباب السابع : الكيمياء الحرارية :

249

مقدمة ، العوامل التي تؤثر علي حرارة التفاعل - طريقة حساب حجم الهواء اللازم في عمليات احتراق الوقود ، تعريفات أخرى للحرارة ، قانون هيس للحاصل الحراري الثابت ، اسئلة عن الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية .

8 - الباب الثامن : للتآكل :

263

مقدمة ، أنواع التآكل ، مكافحة التآكل ، أساسية ميكانيكية التآكل ، انواع خلايا التآكل ، السلسلة الكهروكيميائية ، الخلية الجلفانية ، خلية التركيز وأنواعها ، الخواص الخاملية للفلزات الطرق الوقائية ، الطلاءات العضوية ، طلاءات لاعضوية ، طلاءات فلزية وأنواعها ، طريقة عمر الانابيب في الأرض ، الوقاية بتكييف الهواء والماء ، اشكال التآكل ، التآكل داخل الحبيبات ، طريقة اللحام ، اسئلة علي التآكل .

مقدمة ، التحليل الكهربائي ، التحليل الكهربائي لمصهور ، التحليل الكهربائي لمحلول مائي
لكبريتات الصوديوم ، قانون فاراداي للتحليل ، التوصيل الأليكتروليتي ، التوصيل
النوعي ، الخلية الجلفانية ، جهد الاختزال ، موازنة التفاعلات التي تحدث عند
الاقطاب ، قياس التوصيل ، ثابت الخلية ، تأثير التركيز على الاتصالية ، قانون
كولراوش وتطبيقاته ، التحركات الأيونية ، تطبيقات قياسات الاتصالية ، إيجاد ذوبانية
الأملاح ، درجة التفكك للأليكترولوت ، الممايرة بواسطة قياس التوصيل ، الهجرة
الأيونية ، اعداد الحمل ، طريقة هيتروف ، طريقة الحدود المتحركة ، قياس القوة
الدافعة الكهربائية ، خلية ويستون القياسية ، العلاقة بين الشغل الكهربائي والطاقة الحرة ،
القوة الدافعة الكهربائية للمقطب الانعكاسي ، قياس جهد القطب ، القطب الأليدروجيني ،
قطب الكالوميل ، تطبيقات جهد القطب ، إيجاد تكافؤ الأيون ، تقدير التركيز الأيوني ،
الممايرة البوتنشوميترية ، الأس الأليدروجيني ، المحاليل المنظمة ، تحضير المحلول
المنظم ، الأدلة ونظرياتها ، الأدلة العامة ، منحنيات التعادل ، تعيين الأس الأليدروجيني
لمحلول ، تأثير الأيون المشترك ، اضافة الأحماض والقواعد إلى الماء ، أمثلة على تأثير
الأيون المشترك ، اضافة الأحماض والقواعد إلى الماء ، أمثلة على تأثير الأيون المشترك ،
أمثلة محلولة على التميز ، أسئلة على الكيمياء الكهربائية .

مقدمة ، معدل التفاعل ، أقسام التفاعل ، تقدير المعدل ، الرتبة الجزيئية ، معادلة الرتبة
الأولي ، أمثلة على تفاعل الرتبة الأولي ، معادلة ثنائي الرتبة ، تفاعل الرتبة الثالثة ،
تأثير درجة الحرارة على معدل التفاعل ، طاقة التنشيط ، أسئلة على الكيمياء الحركية .

مفهوم البروتون للأحماض ، القاعدة ، العلاقة بين القاعدة والحمض ، التعريف العام
لكادي واليساي ، تصور لويس ، مفهوم أوزانوفيش ، تحليل الملح ، أملاح ناتجة عن

حفض قوى وقاعدة ضعيفة ، ثابت التحلل ، العلاقة بين (K_W, K_H, K_B) ، العلاقة بين ثابت التحلل ودرجة التحلل ، حساب تركيز أيون الأيدروجين ، أملاح لها صفة الحمضية الضعيفة والقاعدة القوية ، العلاقة بين (K_H, K_W, K_A) ، العلاقة بين ثابت التحلل ودرجة التحلل ، حساب تركيز الأيدروجين ، تحلل أملاح ضعيفة القاعدة والحمض ، ثابت التحلل ، حساب تركيز أيون الأيدروجين ، أملاح قوية الحمض والقاعدة ، تعيين درجة التحلل من عدة طرق ، والأمثلة عليها ، المحاليل المنظمة والأمثلة المحلولة عليها ، أسئلة عامة علي باب القاعدة والحمض .

12 – الباب الثاني عشر : الاتزان الكيميائي : 417

مقدمه ، الاتزان الكيميائي والتفاعلات الانعكاسية ، طبيعة الاتزان الكيميائي ، أنواع الاتزان ، قانون فعل الكتلة ، ثابت الاتزان ، ثابت الاتزان كمؤشر لإتجاه التفاعل ، الاشتقاق الكيناتيكي لقانون الاتزان الكيميائي ، الاشتقاق التيرموديناميكي لقانون ثابت الاتزان ، العلاقة بين K_p, K_c ، تطبيقات ثابت الاتزان ، الاتزان المتجانس الغازي ، تأثير الضغط علي الاتزان ، تفاعل متزن مع تغير في عدد المولات ، اتزان غير متجانس ، مبدأ ليشاتيليه ، تأثير التركيز علي الاتزان ، تأثير الحرارة ، تأثير الحرارة على الذوبانية تأثير الضغط علي الاتزان ، تحضير ثالث أكسيد الكبريت ، عملية أيدي لثابت النتروجين، معادلة فانت هوف ، أسئلة علي الاتزان الكيميائي .

13 – الباب الثالث عشر : قاعدة الصنف : 447

مقدمه ، تعريفات ، درجة التحرر أو متغيريات النظام ، أنظمة الكون الواحد ، نظام الكبريت ، الأنظمة ذات المركبتين ، نظام الفضة والرماس ، نظام كلوريد الملح والماء ، نظام كلوريد الحديدك والماء ، نظام ماء وكبريتات الفحاس ، أنظمة ثلاثية المكونات ، قانون التوزيع ، أسئلة علي قاعدة الصنف .

مقدمة ، الميكروسكوب الفوقي ، تقسيم الغرونيات ، أنواع الغرونيات ، تحضير المحاليل الغروانية ، طرق التكتيف ، طرق الانتشار وأنواعها ، تنقية الغرونيات وأنواعها ، اصل الشحنات علي الاجسام الغروانية وأنواعها ، خواص المحاليل الغروانية وأنواعها ، الخواص الضوئية وأنواعها ، الحركة البروانية ، الغرونيات الواقية ، اللون ، عملية الترشيح ، عملية الانتشار ، الضغط الاسموزي ، تأثير درجة الحرارة بثابت الغرونيات ، المستحلبات والاستحلاب ، تحضير المستحلبات ، تركيب الجسيمات المستحلبة ، أهمية كيمياء الغرونيات ، أسئلة علي باب الغرونيات .

مفهوم عامل الحفز ، أنواع الحفز ، أمثلة علي النوع المتجانس ، أمثلة علي الغير المتجانس ، خصائص التفاعلات المحفزة ، منشط العامل الحفاز ، تسمم العامل الحفاز ، الحفز الذاتي ، الحفاز السالب ، الطاقة النشطة والعامل الحفاز ، نظرية الحفز ، تفسير نظرية الادمصاص ، العوامل الحفازة الحمضية والقاعدة ، العوامل الحفازة ، الطاقة لكل منهما ، الانزيم الحفاز وأمثلة عليها ، ميكانيكية انزيم الحفز ، خصائص العامل الحفاز الانزيمي ، أسئلة علي العامل الحفاز .

منتدى سور الأزبكية

WWW.BOOKS4ALL.NET

مطابع دار الطباعة والنشر الإسلامية/العاشر من رمضان/المنطقة الصناعية ب٢ تليفاكس : ٣٦٣٣١٤ - ٣٦٣٣١٣

Printed in Egypt by ISLAMIC PRINTING & PUBLISHING Co. Tel.: 015 / 363314 - 362313

مكتب القاهرة : مدينة نصر ١٢ ش ابن مائيء الأندلسي ت : ٤٠٣٨١٣٧ - تليفاكس : ٤٠١٧٠٥٣

